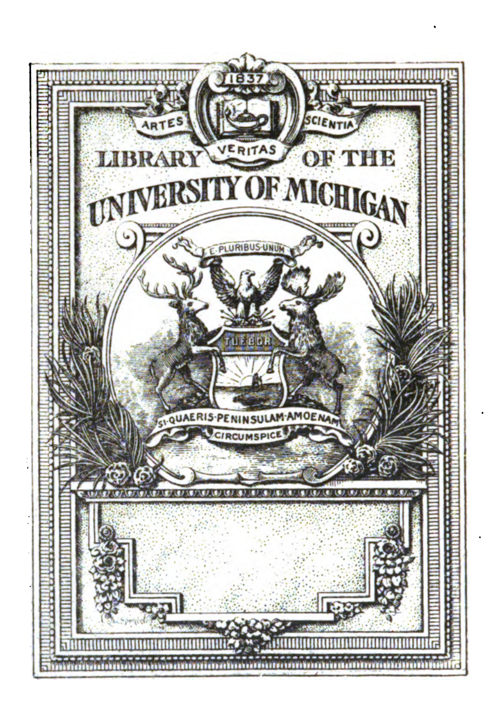

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1848.

A LEIPZICK,
CHEZ MICHELSEN.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. GAY-LUSSAC, ARAGO, CHEVREUL, DUMAS,
PELOUZE, BOUSSINGAULT
ET REGNAULT.

Troisième Série.

TOME VINGT-QUATRIÈME.

PARIS,
VICTOR MASSON, LIBRAIRE,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 1.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1848.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

MÉMOIRE SUR LA MATURATION DES FRUITS;

PAR M. E. FREMY.

EXAMEN DE LA PULPE DES FRUITS.

Les chimistes se sont occupés, dans ces dernières années, de déterminer la composition exacte d'un grand nombre de substances organiques, et d'examiner les dédoublements qu'elles éprouvent sous l'influence de quelques réactifs; mais la plupart des questions si intéressantes de chimie appliquée à la physiologie végétale ont été laissées dans un abandon presque complet. Aussi les phénomènes que nous réalisons dans nos laboratoires, ne présentent-ils que des rapports assez éloignés avec ceux qui se produisent dans les végétaux.

Il serait important, cependant, d'appliquer à la physiologie végétale les procédés d'analyse et d'observation que possède aujourd'hui la chimie, et de rechercher si les agents naturels qui déterminent des modifications si variées dans les végétaux peuvent être comparés aux réactifs que les chimistes emploient pour modifier les substances organiques.

L'étude de la maturation des fruits m'a paru se prêter

parfaitement à ce genre de recherches; j'ai pensé qu'il serait possible de suivre, au moyen de l'analyse, les changements qu'éprouve un fruit pendant sa maturation, et de préciser sous quelles influences ils s'opèrent.

Le Mémoire que je publie aujourd'hui a pour but de faire connaître la composition de la pulpe d'un certain nombre de fruits, et d'examiner les modifications qu'éprouve cette pulpe pendant la maturation des fruits, et sous l'influence de quelques réactifs qui, par leur action lente, peuvent être comparés aux agents naturels.

J'ai pensé qu'avant de déterminer les modifications qui s'opèrent, pendant la maturation, dans la composition des sucs de fruits, il fallait d'abord connaître la nature chimique des enveloppes qui les contiennent: ce premier point étant une fois éclairci, j'essayerai de résoudre les questions suivantes:

1°. Quelle est l'influence de l'air sur les fruits aux différentes époques de leur développement? La respiration des fruits peut-elle être comparée à celle des feuilles?

2°. Les acides qui se trouvent dans les fruits éprouvent-ils des modifications pendant la maturation? Que deviennent-ils quand le fruit est mûr? Se trouvent-ils saturés par les bases, ou sont-ils transformés en eau et en acide carbonique?

3°. Quelle est la nature des sucs que reçoit le fruit pendant qu'il se développe?

4°. Comment le sucre se forme-t-il dans les fruits?

5°. Quelle est la nature des substances volatiles et colorantes qui apparaissent dans un fruit à l'époque de la maturation?

6°. Quels sont les changements qui s'opèrent dans la pulpe d'un fruit qui *tourne*?

Toutes ces questions seront traitées dans une série de Mémoires, dont l'ensemble formera, je l'espère, un travail assez complet sur la maturation des fruits.

Voulant désigner les différents corps que l'on peut extraire de la pulpe des fruits par une dénomination générale qui rappelât une de leurs propriétés fondamentales, je leur ai donné le nom de *corps gélatineux des végétaux*.

L'état gélatineux est, en effet, une des propriétés caractéristiques des corps qui vont être décrits; ils paraissent être destinés à retenir, dans la pulpe des fruits, une quantité d'eau considérable qui favorise leur développement : aussi faut-il renoncer à trouver, dans l'ensemble de leurs propriétés, quelques-uns des caractères qui fixent ordinairement l'attention des chimistes. Ils sont incristallisables; leur purification est toujours difficile; les réactifs énergiques, tels que le chlore, l'acide sulfurique, l'acide azotique, etc., ne leur font éprouver aucune transformation nette; ils paraissent tenir le milieu entre les principes immédiats bien définis et les substances organisées. C'est cet état intermédiaire qui donne à leur étude un grand intérêt : on connaît les propriétés de presque tous les corps cristallisés; mais les caractères des corps incristallisables qui touchent à l'organisation, n'ont été examinés que d'une manière superficielle : la difficulté que présente leur étude l'a fait en quelque sorte abandonner.

Je serais heureux de prouver, par ce travail, que des substances incristallisables et amorphes donnent naissance à des réactions qui sont dignes de toute l'attention des chimistes, lorsqu'on les soumet surtout à l'influence d'agents convenablement choisis.

Pectose.

Je désigne sous le nom de *pectose* une substance insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, qui accompagne presque constamment la cellulose dans le tissu des végétaux.

La pectose existe principalement dans les pulpes de fruits verts et de certaines racines, telles que les carottes, les navets.

Cette substance, étant entièrement insoluble dans l'eau et altérable par un grand nombre de réactifs, n'a pu être séparée de la cellulose. Elle présente la propriété caractéristique de se transformer, sous l'influence simultanée des acides et de la chaleur, en un corps soluble dans l'eau, qui est la *pectine*. L'acide acétique est peut-être le seul acide énergique qui n'exerce pas d'action sensible sur la pectose.

Avant d'admettre dans les végétaux l'existence d'un principe immédiat nouveau, la pectose, je devais m'assurer que ce corps n'était pas une combinaison insoluble de pectine avec la chaux ou avec le phosphate calcaire; les expériences suivantes ne me paraissent laisser aucun doute à cet égard.

1°. J'ai reconnu que, dans aucun cas, la pectine ne pouvait former de composé insoluble avec la chaux ou les sels calcaires, sans éprouver une modification complète.

2°. J'ai mis des pulpes de fruits et de racines en digestion pendant plusieurs jours avec de l'acide chlorhydrique concentré: si la pectine eût préexisté dans les pulpes à l'état de sel insoluble, elle eût été isolée par l'acide chlorhydrique, et se serait trouvée dans la liqueur; je me suis assuré, en effet, que toute combinaison de pectine avec les bases était décomposée instantanément et à froid par les acides: or, après avoir laissé le contact des pulpes et de l'eau acide se prolonger pendant longtemps, je n'ai retrouvé dans la liqueur que des traces insignifiantes de pectine; tandis qu'une ébullition de quelques instants avec une eau légèrement acide a suffi pour transformer en pectine la pectose qui n'avait pas été altérée par l'acide chlorhydrique froid et concentré.

J'ai donc dû admettre l'existence d'un principe immédiat insoluble existant dans le tissu des végétaux, et pouvant se changer en pectine par l'action des acides. Du reste, la

pectose peut rendre compte de quelques propriétés qui appartiennent à la pulpe des fruits ou des racines : c'est la pectose qui, en se combinant à la chaux contenue à l'état de sel dans certaines eaux, durcit les racines pendant leur cuisson ; c'est elle encore qui donne aux fruits verts leur dureté, et qui se change en pectine pendant la cuisson ou la maturation des fruits.

La pectose ne peut être confondue avec la substance qui constitue les cellules végétales : je me suis assuré qu'il suffit d'une ébullition de quelques secondes pour changer en pectine toute la pectose contenue dans les pulpes de racines ou de fruits, tandis que la cellulose, comme l'avait parfaitement établi M. Payen, ne donne pas de traces de pectine par l'action des acides. On ne peut donc pas supposer, comme on l'a avancé récemment, qu'une cellule végétale est formée par une substance solide qui se trouve à différents états d'agrégation ; et que la partie externe ayant la même composition que la partie interne peut, à la longue, se transformer en pectine sous l'influence des acides. Toutes les expériences que j'ai faites, et les analyses que je citerai plus loin, tendent, au contraire, à démontrer qu'il n'existe aucune analogie de propriétés et de composition entre la cellulose et la substance qui produit la pectine, et que par conséquent la pulpe des fruits contient deux substances solides essentiellement différentes.

Il serait intéressant de reconnaître, au moyen du microscope, la place qu'occupe la pectose dans les cellules végétales ; mais la transparence complète de la cellulose et de la pectose rend cette observation très-difficile.

Pectine.

La pectine, dont on doit la découverte à M. Braconnot, ne se trouve toute formée que dans les fruits qui sont dans un état de maturation avancée. Elle prend naissance quand les fruits sont soumis à l'influence de la chaleur ; sa forma-

tion est due alors à l'action des acides citrique et malique qui, en réagissant sur la pectose, la transforment en pectine. Pour s'en assurer, il suffit d'exprimer la pulpe d'une pomme verte et d'en extraire le jus : le liquide que l'on retire ne contient pas de traces de pectine; mais si on le fait bouillir pendant quelques instants avec les pulpes du fruit, on voit bientôt la pectine apparaître, et donner à la liqueur une viscosité qui caractérise le jus de presque tous les fruits cuits.

La pectine peut encore se former par l'ébullition des pulpes de carottes ou de navets avec une liqueur faiblement acidulée.

Si l'on parvient aisément à engendrer la pectine, il est très-difficile d'obtenir cette substance dans un état de pureté absolue.

En effet, la pectine est facilement altérée par les agents que l'on pourrait employer pour la purifier; et, de plus, elle se trouve en général mélangée avec des corps étrangers dont la séparation présente de grandes difficultés.

Pour isoler la pectine, on la précipite de sa dissolution aqueuse par l'alcool; la pectine, ainsi précipitée, contient souvent de la dextrine, du malate de chaux, une substance albumineuse, une combinaison d'acide pectique et de sels ammoniacaux précipitable comme elle par l'alcool; et, de plus, si, dans la préparation de la pectine, on a employé des acides sulfurique ou oxalique, il se forme de véritables combinaisons de pectine et d'acides, qui se précipitent en même temps que la pectine.

On comprendra donc facilement que les chimistes qui, pour préparer de la pectine, se sont contentés de faire bouillir un fruit avec de l'eau, et de précipiter ensuite le suc par de l'alcool, ont dû obtenir un produit impur et d'une composition variable : c'est à cette circonstance qu'il faut attribuer les assertions contradictoires qui ont été avancées récemment sur les propriétés et la composition de la pectine.

Pour préparer la pectine, je me suis arrêté au procédé suivant, qui me paraît être le seul qui puisse donner cette substance à l'état de pureté.

Au lieu de produire artificiellement la pectine par l'action d'un acide sur la pectose, je la retire du suc des fruits mûrs; j'ai reconnu que sa purification était alors plus facile. J'exprime à froid les pulpes de poires très-mûres, je filtre ce jus, je précipite la chaux qui s'y trouve au moyen de l'acide oxalique; la matière albumineuse est également précipitée par une dissolution concentrée de tannin. La liqueur est traitée par l'alcool; la pectine se précipite en longs filaments gélatineux : elle est lavée à l'alcool, dissoute à froid dans l'eau, et précipitée de nouveau par l'alcool. Cette opération est répétée trois ou quatre fois, jusqu'à ce que les réactifs n'indiquent plus dans la liqueur de sucre ou des acides organiques.

La pectine retient obstinément des traces de substances albumineuses, qui ne deviennent insolubles qu'après trois ou quatre précipitations successives par l'alcool : dans la purification de la pectine, il est indispensable d'éviter l'emploi de l'eau bouillante qui l'altère rapidement.

La pectine que j'ai considérée comme pure, et qui m'a servi dans mes analyses, était complétement incolore; elle était neutre aux réactifs colorés; par la calcination, elle laissait un résidu de cendres qui ne dépassait pas 1 centième.

J'ai cherché longtemps une méthode qui me permît de constater la pureté de la pectine; après de nombreux essais, je me suis arrêté au procédé suivant, qui me paraît présenter quelque certitude : je traite la dissolution de pectine par un excès d'eau de baryte qui forme un précipité insoluble de pectate de baryte; si la pectine est pure, et si elle ne contient pas de sucre, de dextrine, de malate de chaux, etc., la liqueur filtrée et évaporée à sec ne doit pas laisser de traces de substances organiques. Les différents

échantillons de pectine que j'ai analysés ont toujours été soumis à cette épreuve.

Comme dans ces derniers temps la pectine a été confondue avec d'autres principes immédiats, et principalement avec la gomme et les mucilages, il n'est pas inutile de rappeler ici les caractères de cette substance.

La pectine est blanche, soluble dans l'eau, incristallisable, précipitable par l'alcool en gelée, lorsque sa dissolution est étendue et en longs filaments lorsque la liqueur est concentrée; elle est neutre aux réactifs colorés. Si elle est pure, elle ne doit pas être précipitée par l'acétate neutre de plomb; elle ne présente ce caractère que lorsqu'elle a été obtenue à froid : ordinairement elle est mélangée à une certaine quantité de *parapectine,* et précipite l'acétate de plomb neutre. Le sous-acétate de plomb forme, dans sa dissolution, un précipité abondant : elle n'exerce aucune action rotatoire sur la lumière polarisée.

Les alcalis ou les bases alcalines terreuses la transforment instantanément en pectates : ces sels, traités par les acides, donnent de l'acide pectique insoluble. Ce caractère est d'une telle netteté, qu'il m'est difficile de comprendre comment plusieurs chimistes ont pu confondre la pectine avec les gommes ou les mucilages, et surtout avec l'acide pectique, qui est insoluble dans l'eau. Il m'est également impossible d'admettre que l'on ait obtenu de la pectine, comme on l'a avancé récemment, en faisant réagir de la soude à 36 degrés sur du ligneux; car une seule goutte d'une dissolution de soude suffit pour modifier profondément la pectine, et la transformer en pectate.

La pectine peut, sous l'influence d'un ferment particulier que j'ai nommé *pectase,* se changer en un acide gélatineux qui sera décrit plus loin sous le nom d'*acide pectosique*. Les acides la transforment en *acide métapectique*.

Analyse de la pectine.

Toutes les analyses de pectine et celles des autres corps qui sont examinés dans ce Mémoire ont été faites au moyen de l'oxyde de cuivre fin : après la combustion, on a toujours eu le soin de faire passer dans le tube un courant d'oxygène, jusqu'à ce que les allumettes pussent se rallumer à l'extrémité du tube de Liebig.

On a tenu compte, dans ces analyses, de la petite quantité de cendres laissée par la combustion de la pectine.

I.		II.		III.	
Pectine........	0,412	Pectine........	0,360	Pectine........	0,347
Eau...........	0,204	Eau...........	0,180	Eau...........	0,171
Acide carboniq.	0,600	Acide carboniq.	0,522	Acide carboniq.	0,516

I. Composition en centièmes :		II. Composition en centièmes :		III. Composition en centièmes :	
H.........	5,49	H.........	5,55	H.........	5,47
C.........	39,71	C.........	39,51	C.........	40,54
O.........	54,80	O.........	54,94	O.........	53,99
	100,00		100,00		100,00

Composition équivalente.	Théorie.	
H^{48}	H.......	5,08
C^{64}	C.......	40,67
O^{64}	O.......	54,25
		100,00

En préparant la pectine par différentes méthodes, et surtout en traitant des pulpes de carottes par des acides très-faibles, il m'est souvent arrivé d'obtenir une pectine qui jouissait de la propriété de faire prendre l'eau en gelée, tandis que la dissolution de pectine pure est gommeuse, et ne forme jamais de gelée quand on la fait dissoudre dans l'eau. J'avais d'abord pensé que ce corps gélatineux était de la pectose incomplétement désagrégée par les acides; mais, en l'examinant avec plus de soin, j'ai reconnu qu'il était formé par une combinaison d'acide pectique avec les sels ammoniacaux qui prennent naissance dans l'action des

acides sur les pulpes de racines; c'est cette combinaison singulière qui se décompose par l'ébullition, devient insoluble dans des liqueurs neutres, et forme constamment une pellicule à la surface des dissolutions de pectine impure que l'on évapore : elle sera décrite lorsque j'examinerai les propriétés de l'acide pectique.

Je ne connais, du reste, aucun moyen de purifier une pectine qui se trouve mélangée à la combinaison d'acide pectique et de sels ammoniacaux. La présence de cette combinaison a été méconnue par les chimistes qui ont examiné la pectine; elle a été en partie la cause des erreurs qui se trouvent consignées dans des Mémoires récents. On a avancé que la pectine, qui était d'abord soluble dans une liqueur acide, devenait insoluble quand on l'avait précipitée un certain nombre de fois par l'alcool; on a dit également que la pectine présentait une réaction acide, etc. Toutes ces observations ont été faites sur de la pectine impure.

On ne doit pas oublier que la pectine retirée d'une racine qui contient de l'acide pectique ne peut jamais être obtenue à l'état de pureté; elle est toujours mélangée à de l'acide pectique, qui modifie d'une manière plus ou moins complète ses propriétés fondamentales.

Action de l'eau sur la pectine.

Parapectine. — Si l'on fait bouillir pendant quelques heures une dissolution aqueuse de pectine, celle-ci perd en partie son aspect gommeux, et se transforme en une nouvelle substance que j'ai nommée *parapectine*.

La parapectine est neutre aux réactifs colorés, très-soluble dans l'eau et incristallisable, insoluble dans l'alcool qui la précipite en gelée transparente; elle se transforme en pectates par l'action des bases solubles, et présente la plus grande analogie avec la pectine. Toutefois, elle possède un caractère qui suffit pour la distinguer de cette dernière substance; elle précipite l'acétate neutre de plomb, tandis que

la pectine ne trouble pas ce réactif. Les chimistes qui se sont occupés de la pectine ont presque toujours opéré sur des mélanges de pectine et de parapectine.

La parapectine prend naissance dans l'action de l'eau bouillante sur la pectine, et se trouve toujours en certaines proportions dans la pectine préparée à chaud.

Composition de la parapectine.

Lorsque la parapectine est desséchée à l'étuve à 100 degrés, elle présente exactement la même composition que la pectine, et peut être représentée par la formule

$$C^{64}H^{48}O^{64}.$$

Mais elle perd une certaine quantité d'eau quand on la dessèche à 140 degrés, comme le démontrent les analyses suivantes :

I.		II.	
Matière	0,484	Matière	0,403
Eau	0,261	Eau	0,201
Acide carbonique	0,745	Acide carbonique	0,626

Composition en centièmes :		Composition en centièmes :	
H	5,98	H	5,53
C	41,97	C	42,42
O	52,05	O	52,05
	100,00		100,00

Composition équivalente	Théorie.	
H^{46}	H	4,97
C^{64}	C	41,48
O^{62}	O	53,55
		100,00

On remarquera ici que la formule que j'adopte pour représenter la parapectine ne s'accorde pas très-exactement avec les nombres que j'ai trouvés dans mes analyses. J'ai obtenu plus d'hydrogène et de carbone que n'en contient réellement la parapectine.

Si j'ai adopté la formule précédente, c'est que, dans des

analyses exécutées sur les corps incristallisables et laissant par leur combustion des cendres dont il faut tenir compte, il me paraît impossible de trouver les quantités théoriques de carbone et d'hydrogène, et que, du reste, la parapectine est presque toujours mélangée à une petite quantité de substance albumineuse qui contient plus d'hydrogène et de carbone qu'elle. Pour m'en assurer, j'ai soumis la parapectine à des purifications successives, en ayant recours à une ébullition prolongée, à l'emploi du tannin et du sous-acétate de plomb; ce dernier réactif, employé en très-petite quantité, ne précipite pas la parapectine, et détermine, au contraire, la séparation de la substance albumineuse. J'ai reconnu qu'à mesure que la parapectine se purifiait, sa composition se rapprochait de la théorie : c'est ce qu'indiquent les analyses suivantes, qui ont été faites sur une parapectine soumise à trois purifications successives :

I.		II.		III.	
Matière	0,484	Matière	0,412	Matière	0,425
Eau	0,236	Eau	0,211	Eau	0,210
Acide carboniq.	0,777	Acide carboniq.	0,648	Acide carboniq.	0,647

I. Composition en centièmes :		II. Composition en centièmes :		III. Composition en centièmes :	
H	5,41	H	5,68	H	5,48
C	43,77	C	42,88	C	41,51
O	50,82	O	51,44	O	53,01

Capacité de saturation de la parapectine.

La capacité de saturation de la parapectine est difficile à déterminer exactement, parce que cette substance forme avec les bases, et principalement avec l'oxyde de plomb, des sels qui contiennent soit 1 équivalent, soit 2 équivalents de base.

Parapectinate de plomb	0,343
Oxyde de plomb	0,041

D'où 11,9 pour 10 d'oxyde.

En représentant le parapectinate de plomb par la formule

$$C^{64}H^{46}O^{62}, HO, PbO,$$

la théorie donne 10,6 pour 100 d'oxyde. J'ai obtenu, dans quelques expériences, des parapectinates de plomb contenant 2 équivalents d'oxyde de plomb, comme le prouvent les analyses suivantes :

I.		II.	
Sel	0,482	Sel	0,305
Parapectine	0,391	Parapectine	0,245
Oxyde de plomb	0,091	Oxyde de plomb	0,060
D'où 18,8 pour 100 d'oxyde.		D'où 19,6 pour 100 d'oxyde.	

En représentant le parapectinate de plomb bibasique par $C^{64}H^{46}O^{62}$, 2PbO, la théorie indique 19,4 pour 100 d'oxyde de plomb. Des analyses, dont je ne cite pas ici les résultats, semblent prouver que la parapectine pourrait même s'unir à 3 équivalents d'oxyde de plomb.

Analyse des parapectinates de plomb bibasique.

		Composition en centièmes de la parapectine anhydre.			Théorie.
Sel	0,584	H...	5,42	H^{46}	4,97
Parapectine contenue dans le sel	0,460	C...	41,95	C^{64}	41,18
Eau	0,225	O..	52,63	O^{62}	53,85
Acide carbonique	0,708		100,00		100,00

Cette analyse démontre que la parapectine en combinaison avec l'oxyde de plomb présente la même composition que la parapectine desséchée à 140 degrés.

Action des acides étendus sur la parapectine.

Métapectine. — La parapectine, mise en ébullition avec un acide étendu, s'altère assez rapidement et se transforme en un nouveau corps que j'ai nommé *métapectine*.

La métapectine, qui pourrait être appelée avec raison *acide métapectinique*, présente des caractères acides tran-

chés et rougit sensiblement la teinture de tournesol. Elle est soluble dans l'eau, incristallisable, insoluble dans l'alcool comme les corps précédents; elle se transforme, comme eux, en pectates par l'action des bases. Son caractère distinctif est de précipiter le chlorure de barium, tandis que la pectine et la parapectine ne sont pas précipitées par ce réactif.

Composition de la métapectine.

La métapectine, desséchée à 100 degrés, est isomérique avec la pectine et la parapectine; elle est représentée par la formule

$$C^{64} H^{48} O^{64}.$$

Quand on la dessèche à 140 degrés, elle perd, comme la parapectine, 2 équivalents d'eau, et devient $C^{64} H^{46} O^{62}$.

Métapectine........	0,503
Eau..............	0,253
Acide carbonique...	0,772

Composition en centièmes.		Équivalents.	Théorie.	
H.......	5,58	H^{46}	H.....	4,97
C......	41,85	C^{64}	C.....	41,48
O......	52,57	O^{62}	O.....	53,55
	100,00			100,00

Analyse du métapectinate de plomb.

I.		II.	
Sel de plomb............	0,386	Sel......................	0,272
Oxyde de plomb..........	0,076	Oxyde....................	0,057
Métapectine.............	0,310	Métapectine..............	0,215
D'où 19,6 pour 100 d'acide.		D'où 20,9 pour 100 d'acide.	

Analyse élémentaire du métapectinate de plomb.

I.		II.	
Sel......................	0,715	Sel.....................	0,477
Métapectine contenue dans le sel..................	0,574	Métapectine contenue dans le sel..................	0,377
Eau......................	0,290	Eau.....................	0,185
Acide carbonique.........	0,872	Acide carbonique	0,583

Composition en centièmes de la métapectine anhydre.

	I.	II.	Équivalents.	Théorie.	
H......	5,60	5,44	H^{46}	H.....	4,97
C......	41,42	42,17	C^{64}	C.....	41,48
O......	52,98	52,44	O^{62}	O.....	53,55
	100,00	100,00			100,00

On voit, d'après ces analyses, que le métapectinate de plomb est isomérique avec le parapectinate de plomb bibasique.

Capacité de saturation d'un métapectinate de baryte obtenu en précipitant la métapectine par le chrorure de barium.

I.		II.	
Sel de baryte.............	0,398	Sel de baryte.............	0,100
Baryte...................	0,056	Baryte...................	0,015
Métapectine..............	0,342	Métapectine..............	0,085
D'où 14 pour 100 de baryte.		D'où 15 pour 100 de baryte.	

En représentant le métapectinate de baryte par la formule

$$C^{64}H^{46}O^{62}, 2BaO,$$

la théorie donne 14,1 pour 100 de baryte.

La métapectine peut se combiner aux acides pour former des composés doubles solubles dans l'eau et précipitables par l'alcool.

La combinaison de métapectine et d'acide chlorhydrique s'obtient en faisant bouillir la métapectine avec de l'acide chlorhydrique étendu, et en précipitant la liqueur par l'alcool; elle est acide aux réactifs colorés; elle précipite le chlorure de barium et l'azotate d'argent.

L'acide sulfurique et l'acide oxalique peuvent aussi s'unir à la métapectine et former des composés solubles et gélatineux, qui ressemblent aux précédents.

Il m'a paru important de constater ici l'existence de ces combinaisons qui se forment souvent lorsqu'on soumet la pectose à l'action des acides, et qui peuvent, par leur présence, modifier les propriétés et la composition de la pectine.

J'ai reconnu, en effet, que la pectine qui a été préparée

en faisant agir de l'acide oxalique sur la pectose retenait de l'acide oxalique en combinaison et donnait à l'analyse un excès de carbone. Celle qui avait été obtenue avec les acides sulfurique et chlorhydrique contenait souvent des traces des acides employés pour la produire.

Les trois corps que je viens de décrire constituent la première classe de corps gélatineux ; ils sont, comme on le voit, solubles dans l'eau, gommeux, précipitables par l'alcool, et possèdent chacun des propriétés distinctives bien tranchées. Le premier est neutre, et ne précipite pas l'acétate neutre de plomb ; le second est encore neutre et forme dans l'acétate neutre de plomb un précipité abondant ; le troisième, qui est acide au tournesol, précipite le chlorure de barium.

Fermentation pectique.

Pectase. — Avant de poursuivre l'examen des corps gélatineux, je dois présenter ici les caractères d'une modification qu'éprouvent ces corps lorsqu'on les soumet à l'influence d'un ferment particulier : j'ai désigné cette modification sous le nom de *fermentation pectique.*

On sait que le même fruit contient ordinairement le principe immédiat et le ferment qui peut déterminer les modifications de ce principe immédiat. C'est ainsi que, dans le raisin, le ferment se trouve à côté du sucre ; dans les amandes amères, la synaptase accompagne l'amygdaline ; dans l'orge germée, la diastase est voisine de l'amidon. Je devais donc rechercher si, à côté des substances gélatineuses, il n'existerait pas un ferment pouvant opérer leurs transformations.

J'ai trouvé effectivement, dans tous les tissus qui contiennent la pectose, un corps exerçant une action toute spéciale sur la pectine, et comparable en tous points à la diastase, à la synaptase, etc. ; je lui ai donné le nom de *pectase.*

La pectase est le ferment des substances gélatineuses; on peut l'obtenir en précipitant par de l'alcool du jus de carottes nouvelles. Après cette précipitation, la pectase, qui d'abord était soluble, devient insoluble dans l'eau, sans perdre cependant son action sur les substances gélatineuses.

La pectase, introduite dans une dissolution de pectine, jouit de la propriété remarquable de transformer en peu de temps la pectine en un corps gélatineux et insoluble dans l'eau froide. C'est cette réaction qui constitue la fermentation pectique; elle n'est accompagnée d'aucun dégagement de gaz, et peut s'opérer à l'abri de l'air; je me suis assuré qu'une dissolution de pectine mélangée à de la pectase devenait promptement gélatineuse quand on l'introduisait à la partie supérieure d'une éprouvette remplie de mercure. La fermentation pectique se détermine principalement, comme toutes les fermentations, à la température de 30 degrés.

La pectase est incristallisable; abandonnée dans l'eau pendant deux ou trois jours, elle se décompose rapidement, se couvre de moisissures, et n'agit plus alors comme ferment pectique. Une ébullition prolongée paralyse aussi son action sur la pectine; elle existe dans l'organisation végétale sous deux états différents : elle peut être soluble et insoluble.

Les racines telles que les carottes, les betteraves, contiennent de la pectase soluble; leur suc, en effet, produit la fermentation pectique, tandis que les sucs de pommes ou d'autres fruits acides n'agissent pas sur la pectine. La pectase se trouve dans ces fruits à l'état insoluble et accompagne la partie insoluble des pulpes; en mettant des pulpes de pommes vertes dans une dissolution de pectine, on voit cette dissolution devenir, en peu de temps, gélatineuse : il s'est formé alors deux acides gélatineux insolubles dans l'eau froide, qui sont les acides pectosique et pectique.

On transforme la pectase soluble en pectase insoluble,

par une coagulation au moyen de l'alcool; c'est ce que démontre l'expérience suivante : j'ai précipité par l'alcool un suc de carottes dans lequel la présence et l'efficacité de la pectase avaient été constatées par une expérience préalable; le précipité a été repris par l'eau et séparé au moyen de la filtration : la liqueur filtrée s'est trouvée sans action sur la pectine, tandis que le précipité produisait, au bout de quelque temps, la fermentation pectique.

Si l'on considère les différents phénomènes qui accompagnent la fermentation pectique, on reconnaît que cette fermentation présente la plus grande analogie avec la *fermentation lactique*. En effet, la fermentation pectique se produit, comme la fermentation lactique à l'abri de l'air, sans dégagement de gaz; les substances qu'elle forme sont acides et ne diffèrent du corps qui a été soumis à l'influence du ferment que par une certaine quantité d'eau et par leur capacité de saturation.

Les caractères de la fermentation pectique étant une fois indiqués, j'examinerai maintenant les composés qui résultent de l'action de la pectase sur les substances gélatineuses, en commençant par deux acides insolubles dans l'eau froide, qui viennent se placer dans la série des corps gélatineux, à la suite de la métapectine.

Acide pectosique.

Cet acide, qui n'a été signalé jusqu'à présent par aucun des chimistes qui se sont occupés de l'étude de l'acide pectique, se produit cependant avec facilité. On l'obtient d'abord en introduisant de la pectase dans une dissolution de pectine : c'est lui qui prend naissance en premier lieu, et qui rend l'eau gélatineuse.

L'acide pectosique se forme encore par l'action des dissolutions étendues et froides de potasse, de soude, d'ammoniaque, de carbonates alcalins, sur la pectine ; il se

produit, dans ce cas, des pectosates qui donnent de l'acide pectosique quand on les traite par des acides.

L'acide pectosique est gélatineux, à peine soluble dans l'eau froide; il devient complétement insoluble en présence des acides; il se dissout dans l'eau bouillante : cette dissolution se prend en gelée par le refroidissement.

L'acide pectosique se transforme rapidement en acide pectique par l'action de l'eau bouillante, de la pectase ou des alcalis employés en excès.

Les pectosates sont gélatineux et incristallisables.

Composition de l'acide pectosique.

Acide.............	0,300
Eau...............	0,142
Acide carbonique ...	0,452

Centièmes.		Équivalents.	Théorie.	
H.....	5,25	H^{23}	H	4,97
C.....	41,08	C^{32}	C.....	41,48
O	53,67	O^{31}	O	53,55
	100,00			100,00

Pectosate de plomb.

Sel..................	0,458
Oxyde................	0,150
Acide................	0,308

D'où 32,7 pour 100 d'oxyde.

En représentant le pectosate de plomb par la formule

$$C^{32}H^{21}O^{29}, 2\,PbO,$$

la théorie donne 33,4 pour 100 d'oxyde.

Analyse élémentaire du pectosate de plomb.

		Composition en centièmes de l'ac. pectosique anhydre		Équival.	Théorie.	
Sel..........	0,737	H.......	5,18	H^{21}	H......	4,71
Acide combiné.	0,495	C.......	42,91	C^{32}	C......	43,14
Eau..........	0,231	O.......	51,91	O^{29}	O.....	52,15
Ac. carbonique	0,779					
			100,00			100,00

On voit que l'acide pectosique perd 2 équivalents d'eau en se combinant à 2 équivalents d'oxyde de plomb.

La capacité de saturation de l'acide pectosique est difficile à fixer, car cet acide se transforme en acide pectique sous l'influence d'un excès de base.

J'ai préparé, toutefois, le pectosate de baryte qui m'a paru se prêter assez bien à la détermination de l'équivalent de l'acide pectosique, en précipitant la pectine par l'eau de baryte; j'ai eu soin de laisser toujours la pectine en excès pour éviter l'influence de la base qui aurait transformé le pectosate en pectate. Je me suis assuré que le pectosate de baryte ainsi préparé ne contenait pas de pectate; car en le traitant à chaud par un acide faible, il se dissolvait entièrement, tandis qu'un mélange de pectosate et de pectate aurait laissé de l'acide pectique insoluble.

Les analyses du pectosate de baryte ont confirmé la formule de l'acide pectosique que j'ai admise précédemment; seulement ce sel contient 1 équivalent d'eau de plus que le pectosate de plomb.

I.		II.	
Pectosate de baryte.......	0,502	Pectosate de baryte.......	0,424
Baryte....................	0,121	Baryte....................	0,105
Acide.....................	0,381	Acide.....................	0,319
D'où 24,1 pour 100 de baryte.		D'où 24,7 pour 100 de baryte.	

En représentant le pectosate de baryte par la formule

$$C^{32}H^{21}O^{29}, HO, 2BaO,$$

la théorie donne 25,3 pour 100 de baryte.

Acide pectique.

L'insolubilité de l'acide pectique dans l'eau, son aspect gélatineux, sa préparation facile ont dû fixer depuis longtemps l'attention des chimistes sur ce corps singulier; aussi l'acide pectique est-il jusqu'à présent le seul terme de la série des corps gélatineux dont l'étude ait été faite avec quelque soin.

On sait que l'acide pectique a été découvert par M. Braconnot. Je crois inutile de rappeler ici toutes les propriétés de l'acide pectique qui sont consignées dans les ouvrages de chimie; j'insisterai seulement sur les caractères de cet acide qui n'ont pas encore été signalés.

L'acide pectique prend naissance dans l'action de la pectase sur la pectine; si l'on abandonne en effet, pendant quelque temps, à la température de 30 degrés, une dissolution de pectine tenant en suspension de la pectase, la pectine se transforme d'abord en acide pectosique, puis en acide pectique. Les dissolutions étendues de potasse, de soude, de carbonates alcalins d'ammoniaque, les eaux de chaux, de baryte, de strontiane, changent presque instantanément la pectine en pectates. On retire l'acide pectique de ses différents sels en soumettant les pectates à l'action des acides.

On prépare généralement l'acide pectique en faisant bouillir des pulpes de racines avec des dissolutions étendues de carbonates alcalins; dans ce cas, c'est la pectose contenue à l'état insoluble dans les pulpes qui se transforme en pectates sous l'influence des carbonates alcalins. J'ai pensé qu'il était important de déterminer si l'acide pectique préexistait dans les pulpes de racines ou de fruits, ou s'il résultait de la transformation de la pectose en acide pectique par l'action des réactifs. J'ai soumis, dans ce but, des pulpes de carottes, de navets ou de betteraves à l'action d'acides faibles pouvant, sous l'influence de l'ébullition, changer la pectose en pectine; il s'est formé d'abord une quantité considérable de pectine qui est entrée en dissolution; j'ai remplacé cette liqueur par une autre également acide, et j'ai épuisé l'action de l'acide sur les pulpes jusqu'à ce que la liqueur ne contînt plus de traces de pectine. Cette expérience a exigé une longue ébullition, car la cellulose préserve pendant longtemps les dernières traces de pectose de l'action dissolvante des acides.

La pectose contenue dans les pulpes ayant été trans-

formée complétement en pectine par les acides, j'ai traité alors les pulpes par une liqueur alcaline, afin de dissoudre l'acide pectique qui pouvait se trouver à l'état de liberté.

Il m'est arrivé, dans quelques expériences, d'obtenir ainsi de petites quantités d'acide pectique, et, dans d'autres essais, de ne pas en retirer de traces; j'ai cru reconnaître que les racines anciennes contenaient plus d'acide pectique que les racines nouvelles.

Cette expérience me paraît démontrer que la plus grande partie de l'acide pectique que l'on obtient en traitant des pulpes de racines par des dissolutions alcalines résulte de la transformation de la pectose en acide pectique sous l'influence des alcalis. Elle démontre cependant que les racines peuvent, dans quelques cas, contenir une certaine quantité de pectates.

Du reste, il est impossible de déterminer exactement par l'expérience précédente la proportion d'acide pectique préexistant dans un tissu végétal; car les acides que l'on emploie pour transformer la pectose en pectine, décomposent les pectates, éliminent l'acide pectique, qui s'altère toujours par l'ébullition ou qui entre en dissolution dans les sels qui prennent naissance pendant l'ébullition des pulpes avec les acides.

L'acide pectique est insoluble dans l'eau froide et à peine soluble dans l'eau bouillante; mais si l'on fait bouillir pendant un certain temps de l'eau qui tient en suspension de l'acide pectique, en ayant soin de renouveler l'eau à mesure qu'elle s'évapore, l'acide pectique disparaît complétement et se transforme en un nouvel acide soluble dans l'eau et déliquescent: cette modification s'opère assez rapidement pour que l'acide pectique que l'on soumet à l'étuve lorsqu'il est encore humide se trouve toujours mélangé à une certaine quantité d'acide déliquescent. J'ai reconnu que l'acide pectique qui est placé dans une étuve lorsqu'il est encore humide, se colore en brun, devient hygrométrique, et cède à l'eau froide un corps fortement acide.

Pour éviter cette altération, il est indispensable de dessécher d'abord l'acide pectique à froid et dans le vide, et de ne l'exposer à la chaleur de l'étuve que lorsqu'on a enlevé par l'action du vide la plus grande quantité d'humidité qu'il contenait.

L'acide pectique, préparé par la méthode ordinaire, est toujours mélangé à un corps azoté de nature albumineuse qui se dissout comme lui dans les liqueurs alcalines et se précipite par les acides. J'ai constaté la présence de ce principe albumineux en modifiant l'acide pectique par l'action de l'eau bouillante; l'acide pectique se dissout, et il reste un léger dépôt d'albumine. Ce corps albumineux suffit souvent pour altérer la composition de l'acide pectique.

Pour enlever cette matière albumineuse, le mieux est de combiner l'acide pectique à l'ammoniaque, et de faire bouillir pendant longtemps le pectate d'ammoniaque; bientôt la liqueur se trouble et laisse déposer l'albumine sous la forme d'un précipité grisâtre; la dissolution, qui d'abord avait une teinte jaunâtre, se décolore entièrement. Toutefois ce procédé ne réussit pas toujours, et j'ai vu souvent le pectate d'ammoniaque conserver encore sa coloration après une ébullition de plusieurs heures; il faut alors avoir recours à l'action du sous-acétate de plomb qui, introduit en faibles proportions dans le sel ammoniacal, forme un précipité jaune qui entraîne toute la matière azotée.

On obtient de l'acide pectique absolument pur et blanc par la méthode suivante: On prépare d'abord de la pectine en faisant bouillir des pulpes de carottes bien lavées avec une eau faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique; la liqueur filtrée qui tient en dissolution la pectine est traitée par du carbonate de soude qui transforme par l'ébullition la pectine en pectate de soude: ce sel, décomposé par l'acide chlorhydrique, donne l'acide pectique qui doit être lavé à l'eau distillée. Dans cette préparation, il faut se garder d'employer un excès de carbonate de soude qui dé-

composerait l'acide pectique en le transformant en acide métapectique soluble dans l'eau. Il faut cependant employer une quantité suffisante de carbonate de soude; car si ce sel faisait défaut, il ne se produirait que du pectosate de soude qui, sous l'influence d'un acide, donnerait de l'acide pectosique qui se dissoudrait complétement dans l'eau pendant les lavages. Des tâtonnements peuvent seuls apprendre la quantité de sel alcalin que l'on doit employer pour transformer la pectine en pectate alcalin.

Cette action des alcalis sur l'acide pectique explique les difficultés que présente la préparation de cet acide. Il arrive souvent qu'après avoir fait bouillir des pulpes de carottes avec du carbonate de soude, on obtient une liqueur qui ne contient pas de traces d'acide pectique; c'est que dans ce cas on a employé un trop grand excès de carbonate alcalin qui a transformé l'acide pectique en acide métapectique soluble dans l'eau. Cette modification de l'acide pectique est toujours annoncée par une coloration brune que prend la liqueur.

Je ferai connaître maintenant les soins à prendre pour déterminer avec exactitude la capacité de saturation de l'acide pectique, et pour obtenir des pectates insolubles présentant une composition constante.

L'acide pectique se dissout facilement dans les liqueurs alcalines même très-étendues; les alcalis employés en excès l'altèrent rapidement; c'est ainsi qu'une dissolution de pectate de potasse que l'on fait bouillir avec un excès d'alcali ne contient plus de traces d'acide pectique, après quelque temps d'ébullition, et ne précipite plus par les acides: pour préparer un pectate pur, on doit donc éviter un excès d'alcali et l'influence d'une ébullition prolongée.

Un grand nombre de sels neutres, presque tous les sels organiques à base d'ammoniaque et principalement les pectates solubles, jouissent de la propriété singulière de dissoudre des quantités considérables d'acide pectique; aussi peut-on obtenir des pectates solubles ayant des composi-

tions très-variables et contenant un grand excès d'acide pectique en dissolvant ce dernier acide dans des quantités de potasse, de soude ou d'ammoniaque insuffisantes pour constituer des sels neutres. J'ajouterai enfin que les pectates solubles forment des précipités basiques dans les dissolutions d'acétate de plomb ammoniacal, et que par conséquent en versant de l'acétate de plomb dans du pectate d'ammoniaque contenant un excès de base, on précipite des pectates de plomb qui contiennent d'autant plus d'oxyde de plomb que le pectate était plus ammoniacal : en faisant ainsi varier la proportion d'ammoniaque, j'ai obtenu des sels donnant, par l'analyse, depuis 34 pour 100 jusqu'à 60 pour 100 d'oxyde de plomb.

L'acide pectique présente donc l'exemple, bien rare en chimie, d'un acide insoluble dans l'eau froide, altérable dans l'eau bouillante, décomposable par l'influence des bases et pouvant former des sels acides ou basiques suivant la proportion de base employée pour le dissoudre. Il était difficile, je crois, de rencontrer plus de difficultés réunies dans la détermination de l'équivalent d'un acide organique.

J'ai cru d'abord qu'il serait possible d'obtenir un pectate de plomb neutre, en versant sur de l'acide pectique de l'eau bouillante qui en dissolvait une certaine quantité, et en recevant la liqueur filtrée dans une dissolution d'acétate de plomb; mais les analyses des pectates de plomb obtenus par cette méthode m'ont donné des résultats très-variables : ces sels contenaient toujours un excès d'acide.

Après bien des tâtonnements, je suis arrivé à préparer un pectate de baryte présentant une composition constante et pouvant servir à déterminer l'équivalent de l'acide pectique; ce sel a été obtenu dans les circonstances suivantes :

Je traite à l'abri de l'air et à froid, une dissolution de pectine par un grand excès d'eau de baryte; il se forme d'abord un précipité de pectosate de baryte qui se change en pectate sous l'influence d'un excès de base. Le précipité est lavé rapidement et desséché d'abord dans le vide, puis

dans l'étuve à 120 degrés. Je dois dire, du reste, que les pectatés de plomb obtenus en précipitant, par l'acétate neutre de plomb, le pectate d'ammoniaque aussi neutre que possible, m'ont présenté souvent à l'analyse des résultats se rapprochant beaucoup de ceux donnés par le pectate de baryte. Il faut s'être occupé de l'étude des corps organiques incristallisables pour apprécier toutes les difficultés que j'ai rencontrées dans cette partie de mes recherches.

Analyse de l'acide pectique.

I.		II.		III.	
Acide..........	0,600	Acide..........	0,437	Acide..........	0,500
Eau...........	0,247	Eau...........	0,198	Eau...........	0,214
Acide carboniq.	0,910	Acide carboniq.	0,662	Acide carboniq.	0,762

Composition en centièmes :

	I.	II.	III.	Équivalents.	Théorie.	
H......	4,56	5,02	4,75	H^{22}	H......	4,84
C......	41,35	41,30	41,55	C^{22}	C......	42,29
O......	54,09	53,68	53,70	O^{20}	O......	52,87
	100,00	100,00	100,00			100,00

Analyse du pectate de plomb.

Sel..........................	0,992
Acide........................	0,644
Eau..........................	0,283
Acide carbonique............	1,037

Composit. en centièmes de l'ac. pectiq. anhydre.		Équivalents.	Théorie.	
H.....	4,87	H^{20}	H......	4,58
C.....	43,91	C^{32}	C......	44,03
O.....	51,22	O^{28}	O......	51,39

CAPACITÉ DE SATURATION DE L'ACIDE PECTIQUE.

Pectates de plomb.

I.		II.		III.	
Sel............	0,477	Sel............	0,211	Sel............	0,485
Oxyde.........	0,167	Oxyde.........	0,070	Oxyde.........	0,159
Acide..........	0,310	Acide..........	0,141	Acide..........	0,326
D'où 35 p. 100 d'oxyde.		D'où 33,1 p. 100 d'oxyde		D'où 32,7 p. 100 d'oxyde	

En représentant le pectate de plomb par la formule

$$C^{32}H^{20}O^{28}, 2PbO,$$

la théorie indique 33,8.

On voit que les nombres que j'ai obtenus, sans s'éloigner beaucoup de la théorie, ne présentent pas cet accord que l'on observe dans des analyses faites sur des sels cristallisés.

Les analyses du pectate de baryte ont présenté plus de régularité.

I.		II.		III.		IV.	
Sel.......	0,320	Sel.......	0,359	Sel.......	0,393	Sel......	0,555
Baryte....	0,086	Baryte....	0,095	Baryte....	0,101	Baryte...	0,141
Acide....	0,234	Acide....	0,264	Acide.....	0,292	Acide ...	0,414
D'où 26,8 p. 100 de baryte.		D'où 26,4 p. 100 de baryte.		D'où 25,7 p. 100 de baryte.		D'où 25,3 p. 100 de baryte.	

En représentant le pectate de baryte par la formule suivante :

$$C^{32}H^{20}O^{28}, 2BaO,$$

la théorie donne 26,0 pour 100 de baryte.

Comme l'acide pectique prend naissance dans des circonstances très-variées, j'ai voulu rechercher si cet acide, produit par des procédés différents, présentait toujours la même composition : dans ce but, j'ai analysé l'acide pectique obtenu par les méthodes suivantes :

1°. En faisant bouillir des pulpes de carottes et de navets avec des carbonates alcalins ;

2°. En soumettant les pulpes de racines à l'action d'un acide faible : la pectine, ainsi produite, fut transformée en pectates sous l'influence des alcalis ;

3°. En changeant en pectates la pectine provenant des pommes, des groseilles ou des poires.

Il est résulté de mes expériences que l'acide pectique, préparé par ces différents procédés, est toujours le même ; il présente les mêmes propriétés générales et la même composition. Lorsque dans mes analyses il m'est arrivé de trouver des résultats variables, j'ai toujours reconnu que l'acide pectique analysé n'était pas pur ; qu'il donnait à la calcination une quantité notable de cendres, ou bien qu'il contenait de l'acide pectosique, et plus souvent de l'albumine végétale.

J'ai dit précédemment que l'acide pectique présentait la propriété singulière de se dissoudre dans un grand nombre de sels alcalins : ce caractère est facile à constater.

Si l'on introduit dans une liqueur qui tient en suspension de l'acide pectique, une très-faible quantité d'un sel alcalin, et principalement un sel ammoniacal contenant un acide organique tel que l'acide citrique, l'acide malique, l'acide oxalique, etc., on voit l'acide pectique se dissoudre aussitôt, surtout lorsque la liqueur est portée à l'ébullition.

Il se forme, dans ce cas, de véritables sels doubles qui pourraient être confondus avec la pectine. En effet, ces composés sont, comme la pectine, solubles dans l'eau et incristallisables; l'alcool les précipite sous la forme d'une gelée transparente; mais ils ne sont solubles dans l'eau qu'en présence d'un excès de sel alcalin, ou sous l'influence des acides organiques; car lorsqu'on les a purifiés par des précipitations successives au moyen de l'alcool, ils perdent en partie leur solubilité dans l'eau : ils se décomposent aussi par une ébullition prolongée. Leur réaction est toujours très-sensiblement acide; ils jouissent de la propriété de se dissoudre dans l'eau bouillante, et de former, par le refroidissement, une gelée consistante. J'ai analysé à plusieurs reprises ces pectates doubles, et principalement ceux que l'on obtient en dissolvant l'acide pectique dans l'oxalate d'ammoniaque; mes résultats n'ont présenté entre eux aucun accord : il est probable que, pendant les lavages à l'alcool, ces composés éprouvent une décomposition partielle.

La production de ces sels doubles m'a rendu compte de plusieurs faits dont l'interprétation m'avait paru d'abord assez difficile.

Ainsi j'avais reconnu qu'en traitant des pulpes de carottes par des acides différents, je produisais des pectines dont les propriétés variaient en quelque sorte avec chaque acide employé pour les produire. Les acides organiques, et

principalement l'acide oxalique, formaient des pectines pouvant faire prendre l'eau en gelée, et qui perdaient en partie leur solubilité par des lavages à l'alcool; leurs dissolutions produisaient, en outre, pendant l'évaporation, des dépôts gélatineux.

Je me suis assuré que le corps qui rendait la pectine gélatineuse, qui se coagulait par la chaleur et qui devenait insoluble dans les liqueurs neutres, était une combinaison d'acide pectique avec un sel organique à base de potasse ou d'ammoniaque.

La production de ces sels doubles pendant la préparation de la pectine est facile à comprendre; les pulpes de carottes bien lavées contiennent de la cellulose, de la pectose, des pectates de chaux, des sels calcaires, et principalement du phosphate de chaux et du phosphate ammoniaco-magnésien. L'acide que l'on emploie pour produire la pectine décompose le pectate de chaux, élimine l'acide pectique, et réagit en même temps sur les sels calcaires et magnésiens pour produire des sels ammoniacaux qui opèrent la dissolution de l'acide pectique : il se forme alors des composés gélatineux qui se dissolvent dans l'eau avec la pectine.

Pour confirmer cette interprétation, j'ai constaté, par des expériences précises, que les liqueurs acides obtenues en faisant bouillir des pulpes de carottes bien lavées avec des acides, même très-étendus, contenaient des quantités très-appréciables de sels ammoniacaux. On évite la production de ces sels doubles, qui s'opposent ensuite à la purification de la pectine, en laissant les pulpes de carottes en digestion pendant vingt-quatre heures dans de l'eau froide fortement acidulée par l'acide chlorhydrique. Les sels calcaires ou magnésiens se dissolvent dans l'acide, tandis que la pectose n'éprouve pas d'altération sensible.

Les pulpes lavées à l'eau distillée et traitées par l'eau bouillante très-faiblement acide, donnent alors de la pectine pure.

Telles sont les propriétés des acides gélatineux et insolubles dans l'eau froide, qui dérivent de la pectine; il me reste à parler maintenant de deux acides solubles dans l'eau, qui représentent les dernières modifications que les substances gélatineuses peuvent éprouver sous l'influence des réactifs.

Acide parapectique.

Je donne le nom d'*acide parapectique* à un premier acide soluble dans l'eau, qui prend naissance dans l'action de l'eau bouillante sur l'acide pectique.

On peut obtenir l'acide parapectique en combinaison avec les bases, en soumettant pendant longtemps les pectates à l'action d'une température de 150 degrés, ou mieux, en maintenant pendant quelques heures des pectates dans l'eau bouillante. Les pectates insolubles peuvent eux-mêmes se transformer en parapectates sous l'influence de la chaleur. J'ai fait bouillir, en effet, pendant plusieurs jours, de l'eau qui tenait en suspension du pectate de plomb : j'ai reconnu qu'après cette ébullition le précipité ne contenait plus de traces d'acide pectique; car, en le soumettant à l'action d'un acide faible, il s'est dissous entièrement sans laisser de résidu : il s'était donc transformé en parapectate de plomb, dont l'acide est soluble dans l'eau.

L'acide parapectiqne est incristallisable; sa réaction est franchement acide : il forme des sels solubles avec la potasse, la soude et l'ammoniaque; il est précipité de sa dissolution par un excès d'eau de baryte.

Composition de l'acide parapectique.

J'ai déterminé la composition de l'acide parapectique en soumettant à l'analyse le parapectate de plomb obtenu en précipitant l'acide parapectique par l'acétate neutre de plomb.

Parapectate de plomb desséché à 110 degrés.

I.		II.		III.	
Sel	0,756	Sel	0,790	Sel	0,846
Acide	0,443	Acide	0,478	Acide	0,482
Acide carboniq.	0,679	Acide carboniq.	0,727	Acide carboniq.	0,738
Eau	0,197	Eau	0,231	Eau	0,201

Composition en centièmes.

I.		II.		III.		Équivalents.	Théorie.	
H	4,93	H	5,36	H	4,62	H^{17}	H	4,93
C	41,79	C	41,47	C	41,75	C^{24}	C	41,76
O	53,28	O	53,17	O	53,63	O^{23}	O	53,31
	100,00		100,00		100,00			100,00

Parapectate de plomb desséché à 150 degrés.

I.		II.		III.	
Sel	0,612	Sel	0,500	Sel	0,833
Acide	0,350	Acide	0,285	Acide	0,474
Acide carboniq.	0,570	Acide carboniq.	0,454	Acide carboniq.	0,762
Eau	0,154	Eau	0,123	Eau	0,192

Composition en centièmes.

I.		II.		III.		Équivalents.	Théorie.	
H	4,88	H	4,78	H	4,49	H^{15}	H	4,58
C	44,40	C	43,43	C	43,83	C^{24}	C	44,04
O	50,72	O	51,79	O	51,68	O^{21}	O	51,38
	100,00		100,00		100,00			100,00

CAPACITÉ DE SATURATION DE L'ACIDE PARAPECTIQUE.

Parapectate de plomb.

I.		II.		III.	
Sel	0,272	Sel	0,216	Sel	0,244
Oxyde	0,109	Oxyde	0,088	Oxyde	0,101
Acide	0,163	Acide	0,128	Acide	0,143
D'où 40,0 p. 100 d'oxyde		D'où 40,78 p. 100 d'oxyde		D'où 41,3 p. 100 d'oxyde.	

En représentant le parapectate de plomb par la formule

$$C^{24}H^{15}O^{21}, 2PbO,$$

la théorie donne 40,5 pour 100 d'oxyde de plomb. Ainsi le parapectate de plomb desséché à 110 degrés a pour formule

$$C^{24}H^{15}O^{21}, 2PbO, 2HO,$$

et devient $C^{24}H^{15}O^{21}, 2PbO$, après une dessiccation à 150 degrés.

Analyse du parapectate de potasse.

Ce sel a été obtenu en neutralisant exactement une dissolution d'acide parapectique au moyen de la potasse, et en précipitant la liqueur par l'alcool; il a été desséché à 150 degrés :

Sel...............	0,2560
Potasse............	0,0589
Acide	0,1971

D'où 23 pour 100 de potasse.

En représentant ce sel par $C^{24}H^{15}O^{21},2KO$, la théorie donne 22,3 pour 100 de potasse.

Acide métapectique.

L'acide métapectique prend naissance dans les circonstances suivantes :

1°. Lorsqu'une dissolution de pectine est abandonnée à elle-même pendant plusieurs jours, elle devient fortement acide, et perd la propriété de précipiter par l'alcool : elle contient alors de l'acide métapectique ; cette transformation est plus rapide lorsque la pectine est mise en présence de la pectose.

2°. Lorsque la pectine est soumise à l'action des acides énergiques, elle se change en acide métapectique : ainsi l'acide chlorhydrique étendu transforme en quelques minutes, sous l'influence de l'ébullition, la pectine en acide métapectique.

3°. Lorsque la pectine est traitée par un excès de potasse ou de soude, il se forme un métapectate alcalin. Les acides pectosique et pectique peuvent aussi se changer en métapectates sous l'influence des bases ; mais cette transformation est plus lente que celle de la pectine.

4°. L'acide pectique, abandonné dans l'eau pendant deux ou trois mois, se dissout complétement, ou du moins ne laisse pour résidu que la substance albumineuse, qu'il retient presque toujours; il se change, dans ce cas, en acide métapectique. Cette modification peut s'opérer en

trente-six heures lorsqu'on fait intervenir l'action de la chaleur ou celle des acides étendus.

5°. L'acide parapectique en dissolution dans l'eau se change rapidement en acide métapectique. L'acide métapectique est soluble dans l'eau, incristallisable, et forme avec toutes les bases des sels solubles; il ne précipite ni l'acétate neutre de plomb, ni les eaux de chaux et de baryte; ses sels se colorent en jaune sous l'influence d'un excès de base. L'acide métapectique précipite le sous-acétate de plomb.

Les deux acides parapectique et métapectique jouissent de la propriété de décomposer, à l'aide de l'ébullition, le tartrate double de potasse et de cuivre. Pour m'assurer que cette réaction n'était point due à la présence du glucose, j'ai dû rechercher avec soin si la dissolution des acides parapectique et métapectique, préparée par une des méthodes indiquées précédemment, ne contenait pas de sucre.

A cet effet, j'ai combiné d'abord ces acides avec l'oxyde de plomb ou avec la chaux; je les ai retirés de ces combinaisons, et j'ai reconnu qu'ils décomposaient encore le tartrate double de potasse et de cuivre.

Guidé par les conseils de M. Biot, je me suis assuré que la dissolution des acides précédents n'exerçait pas d'action rotatoire sur la lumière polarisée; toutefois, comme cette neutralité apparente aurait pu provenir de deux sucres mélangés et agissant sur la lumière polarisée dans des sens opposés, j'ai soumis les dissolutions d'acides métapectique et parapectique à l'action des ferments, et j'ai constaté qu'elles ne produisaient pas de traces de fermentation. Je crois donc pouvoir avancer, avec toute certitude, que la pectine et l'acide pectique, en se changeant en acide métapectique, ne forment pas de traces de sucre.

L'expérience précédente prouve, du reste, que le tartrate double de potasse et de cuivre ne peut pas être employé pour constater d'une manière certaine la présence du sucre dans des recherches de chimie organique, puisqu'il existe un certain nombre de corps qui agissent sur lui à la manière du sucre.

La dissolution d'acide métapectique se couvre rapidement de moisissures; lorsqu'on la fait bouillir pendant longtemps, elle se décompose, dégage de l'acide acétique et donne naissance à un dépôt noir d'acide ulmique.

COMPOSITION DE L'ACIDE MÉTAPECTIQUE.

Métapectate de plomb desséché à 160 degrés.

I.		II.		III.	
Sel	1,000	Sel	1,387	Sel	1,000
Acide	0,266	Acide	0,490	Acide	0,266
Acide carboniq.	0,427	Acide carboniq.	0,773	Acide carboniq	0,428
Eau	0,105	Eau	0,220	Eau	0,106

Composition en centièmes.

I.		II.		III.		Équivalents.	Théorie.	
H	4,38	H	4,98	H	4,38	H^6	H	4,58
C	43,77	C	43,00	C	43,77	C^8	C	44,04
O	51,85	O	52,02	O	51,85	O^7	O	51,38
	100,00		100,00		100,00			100,00

On voit, d'après ces analyses, que l'acide métapectique a la même composition que l'acide parapectique.

Lorsqu'on précipite l'acide métapectique par le sous-acétate de plomb, on peut obtenir des sels contenant 2 ou 3 équivalents d'oxyde, et qui sont représentés par les formules

$$C^8 H^5 O^7, 2 PbO — C^8 H^5 O^7, 3 PbO,$$

comme le démontrent les analyses suivantes :

Métapectate de plomb bibasique.

I.		II.		III.		IV.	
Sel	1,000	Sel	0,535	Sel	0,469	Sel	0,529
Acide	0,325	Acide	0,172	Acide	0,152	Acide	0,165
Oxyde	0,675	Oxyde	0,363	Oxyde	0,317	Oxyde	0,364
D'où 67,5 p. 100 d'oxyde.		D'où 67,8 p. 100 d'oxyde.		D'où 67,5 p. 100 d'oxyde.		D'où 68,8 p. 100 d'oxyde.	

En représentant ce sel par $C^8 H^5 O^7, 2 PbO$, la théorie donne 67,2 pour 100 d'oxyde.

Métapectate de plomb tribasique.

I.		II.		III.		IV.	
Sel	0,553	Sel	0,448	Sel	0,287	Sel	0,317
Oxyde	0,406	Oxyde	0,331	Oxyde	0,214	Oxyde	0,234
Acide	0,147	Acide	0,117	Acide	0,073	Acide	0,083
D'où 73,4 p. 100 d'oxyde.		D'où 73,8 p. 100 d'oxyde.		D'où 74,2 p. 100 d'oxyde.		D'où 73,8 p. 100 d'oxyde.	

En représentant ce sel par $C^8H^5O^7, 3PbO$, la théorie donne 75,4 pour 100 d'oxyde.

On voit que la formule de l'acide métapectique est assez simple, et que l'acide métapectique présente, avec l'acide malique, un rapprochement remarquable. En effet, l'acide malique anhydre a pour composition $C^8H^4O^8$, tandis que l'acide métapectique est représenté par $C^8H^5O^7$; on transformerait donc l'acide métapectique en acide malique, si l'on pouvait remplacer, dans l'acide métapectique, 1 équivalent d'hydrogène par 1 équivalent d'oxygène; jusqu'à présent, il m'a été impossible d'opérer cette modification.

Acide pyropectique.

Si l'on soumet à l'action d'une température de 200 degrés la pectine ou l'un de ses dérivés, tels que l'acide pectique ou les acides parapectique et métapectique, il se dégage de l'eau et de l'acide carbonique, et il se produit un acide pyrogéné noir, que j'ai nommé *acide pyropectique*; cet acide est insoluble dans l'eau; il se dissout dans les liqueurs alcalines, et forme des sels colorés en brun qui sont incristallisables.

Analyse de l'acide pyropectique.

Matière	0,314
Eau	0,151
Acide carbonique	0,591

Centièmes.		Équivalents.	Théorie.	
H	5,33	H^9	H	5,46
C	51,32	C^{14}	C	50,96
O	43,35	O^9	O	43,58
	100,00			100,00

En rapprochant la composition de l'acide pyropectique de celle de l'acide métapectique anhydre, on voit que ces deux corps diffèrent l'un de l'autre par de l'eau et de l'acide carbonique :

$$2(C^8H^5O^7) = C^{14}H^9O^9 + HO + 2CO^2.$$

Je viens de faire connaître les principales propriétés des substances gélatineuses de végétaux ; il me reste maintenant à présenter quelques généralités sur leur composition, et à comparer les modifications artificielles que j'ai décrites, avec celles que les matières gélatineuses éprouvent pendant la maturation des fruits.

Considérations générales sur les propriétés et la composition des substances gélatineuses.

Le tableau suivant représente la composition des corps qui ont été examinés dans ce Mémoire.

NOMS DES SUBSTANCES gélatineuses.	COMPOSITION des substances gélatineuses.	COMPOSITION des sels de plomb.	OXYDE de plomb contenu dans 100 parties de sel.
Pectose...........	"	"	"
Pectine...........	$C^{64}H^{40}O^{56}$, 8HO	"	"
Parapectine........	$C^{64}H^{40}O^{56}$, 8HO	$C^{64}H^{40}O^{56}$, 7HO, PbO	10,6
Métapectine........	$C^{64}H^{40}O^{56}$, 8HO	$C^{64}H^{40}O^{56}$, 6HO, 2PbO	19,4
Acide pectosique..	$C^{32}H^{20}O^{28}$, 3HO	$C^{32}H^{20}O^{28}$, HO, 2PbO	33,4
Acide pectique.....	$C^{32}H^{20}O^{28}$, 2HO	$C^{32}H^{20}O^{28}$, 2PbO	33,8 *
Acide parapectique.	$C^{24}H^{15}O^{21}$, 2HO	$C^{24}H^{15}O^{21}$, 2PbO	40,5
Acide métapectique.	$C^{8}H^{5}O^{7}$, 2HO	$C^{8}H^{5}O^{7}$, 2PbO	67,2

* Je dois faire remarquer que la formule de l'acide pectique que j'adopte ici, conduit à une composition en centièmes qui s'accorde parfaitement avec les analyses de l'acide pectique que l'on doit à MM. Regnault et Mulder, et avec celles que j'ai publiées dans un premier Mémoire sur l'acide pectique, inséré il y a quelques années dans le JOURNAL DE PHARMACIE.

Les résultats analytiques qui sont consignés dans ce tableau permettent de tirer plusieurs conséquences qui me paraissent dignes de l'attention des chimistes.

On voit d'abord que tous les corps gélatineux dérivés de la pectine présentent les propriétés caractéristiques des acides, et que leur acidité augmente progressivement à mesure qu'ils s'éloignent de la pectose : ainsi, le corps qui

s'en rapproche le plus, qui est la pectine, est neutre aux réactifs colorés, et ne précipite pas l'acétate neutre de plomb.

Le deuxième est encore neutre, mais précipite l'acétate neutre de plomb, et son sel de plomb ne contient que 10,6 pour 100 d'oxyde.

Le troisième composé commence à réagir sur la teinture de tournesol; son sel de plomb contient 19,4 pour 100 d'oxyde.

Le quatrième et le cinquième composés sont acides aux réactifs colorés et gélatineux; leurs sels de plomb contiennent 33,4 et 33,8 pour 100 d'oxyde.

Le sixième terme de la série est soluble, très-acide, forme un sel de plomb qui contient 40,5 pour 100 d'oxyde.

Et, enfin, le dernier composé, l'acide métapectique, présente l'énergie des acides que l'on rencontre dans les fruits, tels que les acides malique, citrique, tartrique, etc. Son sel de plomb contient 67,2 p. 100 d'oxyde de plomb.

Ainsi, la série des corps gélatineux des végétaux commence par un corps qui est neutre et finit par un acide énergique, et les termes qui la composent sont isomériques, ou du moins ne diffèrent entre eux que par les éléments de l'eau. Sous ce double rapport, les corps gélatineux peuvent être comparés aux substances amylacées et ligneuses qui sont neutres lorsqu'on les extrait de l'organisation végétale, et qui, en se modifiant sous l'influence de quelques réactifs, et principalement par l'action des ferments, passent par une série d'états isomériques, et finissent par former un acide énergique, l'acide lactique, qui est encore isomérique avec l'amidon.

On remarquera ici, avec intérêt, l'analogie de propriétés que présentent entre eux les trois corps qui paraissent le plus abondamment répandus dans l'organisation végétale, savoir : l'amidon, la cellulose et la pectose.

Ils peuvent tous trois se modifier par l'action des fer-

ments, donner naissance, en se désagrégeant, à une série de corps isomériques, et produire en dernier lieu des acides énergiques, qui sont l'acide lactique et l'acide métapectique.

Les analyses, dont j'ai cité les résultats, démontrent que les matières gélatineuses dérivent d'une molécule organique représentée par $C^8H^5O^7$, qui, en se doublant ou en se combinant aux éléments de l'eau, représente les compositions de toutes les substances gélatineuses. Les chimistes comprendront qu'en mettant dans les formules précédentes un certain nombre d'équivalents d'eau en dehors de la molécule $C^8H^5O^7$, et en séparant ces équivalents d'eau par une virgule, je n'ai pas voulu indiquer que l'eau jouât, dans ce cas, le rôle d'eau basique; mon but a été seulement de mettre en évidence les relations de composition qui lient les substances gélatineuses des végétaux, et de démontrer que ces corps ne diffèrent réellement entre eux que par de l'eau. Je crois devoir maintenant aller moi-même au-devant des objections que l'on pourrait adresser aux résultats analytiques que je viens de présenter.

1°. En considérant les propriétés communes que présentent les corps qui, selon moi, constituent la série des substances gélatineuses, et les difficultés que l'on doit éprouver à les séparer les uns des autres, on pourrait mettre en doute l'existence des principes immédiats dont j'ai décrit les propriétés dans ce Mémoire, ou les considérer au moins comme des mélanges et non comme des corps bien définis.

Je répondrai à cette première objection que, tout en reconnaissant les difficultés que présente la purification des corps organiques incristallisables, je me suis toujours attaché à spécifier les principes immédiats dont j'admettais l'existence par des propriétés tout à fait caractéristiques, et qui pussent servir à les distinguer de ceux qui les précédaient et qui les suivaient dans la série. Ainsi la pectine et la pa-

rapectine se distinguent l'une de l'autre au moyen de l'acétate neutre de plomb qui précipite la parapectine, et qui ne précipite pas la pectine. La métapectine ne peut être confondue avec les deux corps précédents ; elle est acide aux réactifs colorés, et se trouve précipitée par le chlorure de barium.

Les deux acides gélatineux, l'acide pectosique et l'acide pectique, sont distingués l'un de l'autre par la solubilité de l'acide pectosique dans l'eau bouillante, et l'insolubilité presque complète de l'acide pectique. Enfin les deux acides parapectique et métapectique, qui sont solubles dans l'eau, se comportent différemment en présence des réactifs : le premier est précipité par l'eau de baryte, tandis que le second n'est pas précipité par ce réactif.

Je crois donc pouvoir avancer avec certitude que les chimistes qui voudront bien reprendre mes expériences reconnaîtront que je n'ai pas exagéré le nombre des dérivés de la pectine ; peut-être même trouveront-ils la série plus nombreuse que je ne l'ai indiqué dans ce Mémoire.

2°. On pourrait également mettre en doute l'exactitude de mes résultats analytiques en se fondant sur la difficulté que présente l'analyse des corps incristallisables, et la détermination des capacités de saturation d'acides qui se modifient en présence de l'eau et des bases, et qui ne forment pas de sels cristallisables.

Je comprends tout ce qu'une pareille objection peut avoir de sérieux, et je ne penserai pas à en nier l'importance en présence des difficultés que m'a présentées la partie analytique de ce travail. Mais je dois déclarer que j'ai fait tous mes efforts pour éviter, autant qu'il était en mon pouvoir, les causes d'erreur qu'entraîne toujours l'analyse des corps incristallisables.

Toutes mes combustions ont été faites dans une atmosphère d'oxygène. Mes analyses ont été répétées un grand nombre de fois sur des corps préparés dans des circon-

stances très-différentes, etc., etc. Je me suis efforcé, en outre, de confirmer des résultats analytiques qui pouvaient être douteux, par des expériences qui me paraissent positives. Ainsi on a vu que l'analyse des corps gélatineux m'a constamment donné une proportion d'hydrogène qui est moins forte que celle qui existe dans la cellulose. Doutant de ce résultat, et me trouvant ébranlé du reste par l'opinion de quelques chimistes qui ont avancé positivement que la pectine est isomérique avec le ligneux, j'ai essayé par tous les moyens possibles de transformer la pectine en sucre; et ce n'est qu'après avoir reconnu que cette transformation est impossible, et que, de plus, les substances gélatineuses diffèrent de la cellulose par toutes leurs propriétés, que je me suis décidé à considérer la pectine et ses dérivés comme s'écartant du ligneux par leur composition, et que j'ai admis que ces corps ne peuvent être représentés dans leur composition par du charbon et de l'eau.

Des expériences concluantes sont venues également appuyer mes analyses, qui démontraient que les corps gélatineux différaient entre eux par de l'eau et non par de l'oxygène, comme un chimiste étranger l'avait avancé.

J'ai pris, en effet, de la pectine, et la plaçant dans un flacon hermétiquement fermé, en présence de la pectose, je l'ai vue passer successivement par toutes les phases qui caractérisent la série des corps gélatineux, et se transformer finalement en acide métapectique sans donner naissance à d'autres produits. Cette expérience prouvait d'une manière évidente que l'eau seule intervenait dans les modifications des corps gélatineux.

Quant aux nombres qui représentent la capacité de saturation des corps gélatineux, je dois déclarer que les résultats qui ont été consignés dans mon Mémoire expriment la moyenne d'un grand nombre d'expériences; j'ai donc lieu de croire qu'ils sont exacts : cependant je ne peux répondre de leur exactitude qu'à 1 centième près, en raison de la fa-

cilité avec laquelle s'altèrent les corps gélatineux en présence de l'eau et des bases.

Mais ce qui ne peut être douteux pour personne, et ce qui me paraît ici le point capital à constater, c'est que la capacité de saturation des corps gélatineux augmente à mesure que ces corps s'éloignent de la pectine, c'est-à-dire de la substance qui se rapproche le plus des corps organisés.

RÉPONSE A QUELQUES ASSERTIONS QUI ONT ÉTÉ ÉMISES RÉCEMMENT SUR LES PROPRIÉTÉS ET LA COMPOSITION DES CORPS GÉLATINEUX DES VÉGÉTAUX.

Je me suis attaché dans ce Mémoire à éloigner toute discussion personnelle; laissant de côté les noms propres, je n'ai voulu répondre que par des faits aux chimistes qui ont cru devoir critiquer mes expériences avant d'en connaître les détails. Je dois cependant résumer ici, en quelques mots, les faits qui, selon moi, réfutent complétement les objections qui m'ont été faites.

Un chimiste étranger a cherché à établir que la pectine et l'acide pectique dérivaient d'un même radical différemment oxydé. D'après ce chimiste, la pectine aurait pour formule

$$C^{28}H^{21}O^{24},$$

et l'acide pectique

$$C^{28}H^{21}O^{26}.$$

Ce rapport de composition me paraît inadmissible; car il résulte de mes expériences que la pectine se transforme en acide pectique à l'abri de l'oxygène, sans dégagement d'hydrogène, et qu'il ne se produit dans cette transformation aucun corps secondaire.

Le même chimiste avait avancé que la transformation de l'acide pectique en un acide soluble dans l'eau ne présentait pas la netteté que j'avais admise dans mes premières recherches sur l'acide pectique, et qu'il se formait du sucre dans cette réaction. Pour répondre à cette objection, j'ai

modifié l'acide pectique par l'action seule de l'eau; en maintenant de l'acide pectique pendant sept ou huit jours dans l'eau bouillante, j'ai vu cet acide disparaître peu à peu, et se changer en un acide très-soluble dont la dissolution était incolore. Les réactifs les plus sensibles n'ont pu constater dans la liqueur, même des traces de sucre : la transformation isomérique de l'acide pectique en un acide soluble dans l'eau me paraît donc désormais incontestable.

Plusieurs chimistes ont paru admettre, dans ces derniers temps, que la pectine et l'acide pectique étaient identiques; que ces substances devaient être assimilées aux corps neutres, tels que les gommes, la cellulose, la dextrine; et que si l'acide pectique présentait quelques caractères acides, c'est qu'il retenait avec opiniâtreté les acides qui avaient été employés à sa préparation. Ils ont avancé, en outre, que la pectine était isomérique avec le ligneux.

Je dois dire ici que toutes les expériences que j'ai faites, et qui sont consignées dans ce Mémoire, se trouvent en opposition positive avec les assertions que je viens de rappeler. Les faits que j'ai observés me paraissent si nets, que je suis persuadé que les chimistes auxquels je réponds reconnaîtront leur erreur lorsqu'ils voudront bien répéter mes expériences.

J'appellerai principalement leur attention sur les points suivants :

1°. Ils admettent que la pectine est isomérique avec la cellulose : mais toutes mes analyses, et celles qu'ils ont faites eux-mêmes et qu'ils citent dans leurs Mémoires, démontrent que la pectine contient moins d'hydrogène que la cellulose; or, en supposant une erreur dans une analyse ou une combustion incomplète, trouve-t-on jamais moins d'hydrogène que n'en indique la théorie? Si la pectine était représentée dans sa composition par du carbone et de l'eau, il est probable qu'elle se transformerait en sucre sous l'influence de l'acide sulfurique. En traitant de la pectine *pure*

par de l'acide sulfurique, on l'altère, mais on ne produit pas de traces de sucre : j'ai répété cette expérience un grand nombre de fois, et j'ai reconnu que la formation du sucre qui avait été annoncée dans cette réaction, était due à la présence de l'amidon qui se trouve souvent dans la pectine impure.

Si la pectine ne différait de la cellulose que par son organisation, comme on l'a dit, ces deux substances auraient des propriétés communes : or, j'ai constaté que ces deux corps différaient entre eux par tous leurs caractères. La cellulose est remarquable par sa stabilité; la pectine, au contraire, s'altère sous les influences les plus faibles, par l'action des acides étendus et même par celle de l'eau bouillante.

La pectine et la cellulose ne sont donc pas identiques.

2°. Quant à l'acidité de l'acide pectique, qui a été mise en doute, cette acidité ne me paraît pas plus douteuse que celle de tous les autres acides organiques. Pour reconnaître que l'acidité de l'acide pectique n'est pas due à un acide étranger, il suffit de préparer avec soin de l'acide pectique, de l'engager en combinaison avec une base, de purifier le pectate ainsi formé, de le décomposer ensuite, comme je l'ai fait plusieurs fois, par de l'acide chlorhydrique; de laver l'acide pectique à l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par l'azotate d'argent; de brûler l'acide pectique dans un tube contenant de la chaux pure, et de dissoudre cette chaux dans l'acide azotique. On ne trouve pas, dans la liqueur, de traces d'acide chlorhydrique. Il me paraît donc impossible qu'un chimiste puisse nier l'acidité de l'acide pectique : l'acide pectique ne retient l'acide employé à le précipiter, que lorsqu'on ne l'a pas lavé avec soin.

3°. On a admis, dans le tissu des végétaux, l'existence d'un principe immédiat insoluble, qui ne produirait pas de pectine par l'action des acides, mais qui se transformerait

en acide pectique sous l'influence des alcalis. Je sais que les pulpes de fruits ou de racines, traitées à plusieurs reprises par des acides, produisent d'abord de la pectine, et donnent ensuite des pectates quand on les soumet à l'action des alcalis : j'avais fait moi-même cette observation depuis longtemps ; mais cette expérience ne démontre nullement l'existence d'un principe nouveau dans le tissu des végétaux.

En traitant des pulpes de carottes par un acide, on décompose simplement la petite quantité de pectate de chaux insoluble qui s'y trouve, et on élimine de l'acide pectique qui se dissout dans les liqueurs alcalines. Le prétendu corps nouveau ne me paraît être que du pectate de chaux.

4°. En se fondant sur les difficultés que présente la purification de la pectine, et en voyant que cette substance peut retenir souvent plusieurs centièmes de corps inorganiques, on a avancé que ces corps faisaient partie de la pectine : on a confondu ainsi un mélange de plusieurs corps organiques et inorganiques avec un principe immédiat. On a même été jusqu'à faire jouer un rôle mystérieux au fer qui se trouve en petite quantité dans les cendres de la pectine; ce métal, en passant alternativement au minimum et au maximum, pourrait faire changer la composition de la pectine! Pour répondre à cette assertion, je crois qu'il me suffit de renvoyer à la partie de ce Mémoire qui traite de la purification de la pectine.

Je crois donc avoir examiné sérieusement toutes les objections qui m'ont été faites; j'ai profité des observations qui m'ont paru bonnes, et j'ai essayé de réfuter, par des expériences positives, celles qui me paraissaient erronées. Je ne m'étonne nullement, du reste, des opinions différentes qui ont été émises sur les propriétés des substances gélatineuses des végétaux. Leur étude présente, je l'avoue, des difficultés que je n'avais jamais rencontrées dans les différents sujets de chimie organique que j'ai traités jusqu'à présent. Je crois, par ce travail, avoir fait avancer la

question, mais je n'ai nullement la prétention de l'avoir résolue complétement; et je désire beaucoup que d'autres chimistes étendent et rectifient au besoin les observations que j'ai faites.

Action de la chaleur sur les fruits. Production des gelées végétales.

Les faits qui précèdent permettent d'expliquer facilement les modifications qu'éprouvent les fruits quand on les expose à l'action de la chaleur.

La pectine qui se trouve en abondance dans le suc d'un fruit cuit, résulte, d'après mes observations, de l'action des acides du fruit sur la pectose contenue dans les cellules. Pour s'en assurer, il suffit d'enlever, par des lavages, le suc acide d'un fruit encore vert, et de le remplacer par de l'eau pure: on peut alors faire bouillir, pendant plusieurs heures, l'eau qui tient en suspension les pulpes de fruit sans produire de traces de pectine; tandis que la pectine se forme aussitôt quand on ajoute dans la liqueur une petite quantité d'un acide soluble.

Tout le monde sait que le suc de certains fruits cuits abandonné à lui-même se prend, au bout d'un certain temps, en une gelée incolore.

J'avais essayé déjà, dans mon premier Mémoire sur l'acide pectique, publié dans le *Journal de Pharmacie*, d'expliquer la production des gelées végétales. J'avais admis, à cette époque, que la pectose des fruits, réagissant sur la pectine, la transformait en acide pectique qui produisait alors la gelée végétale. Cette explication était exacte, mais elle ne s'appliquait pas à tous les cas. On sait, en effet, que lorsqu'une gelée ne présente pas une consistance suffisante, on peut la faire redissoudre et la concentrer de nouveau: or l'acide pectique étant insoluble dans l'eau, il était difficile d'admettre que cet acide pût se redissoudre dans l'eau

sous l'influence de la chaleur, et constituer de nouveau une gelée par le refroidissement de la liqueur.

Les faits consignés dans ce Mémoire me permettent maintenant de rendre compte de la production de toutes les gelées végétales.

Il peut arriver d'abord que la pectase des fruits, entrant en dissolution, réagisse sur la pectine qui s'est produite par l'action des acides sur la pectose et la transforme en acide pectique gélatineux : je me suis assuré, en effet, que l'on forme de très-belles gelées en introduisant de la pectase dans des dissolutions de pectine.

Mais, le plus souvent, les gelées végétales sont dues à la formation de l'acide pectosique. Cet acide est, en effet, soluble dans l'eau bouillante ; sa dissolution se prend en gelée par le refroidissement. L'acide pectosique se produit du reste, comme on le sait, dans la réaction de la pectase sur la pectine.

Ainsi, lorsqu'on fait bouillir dans l'eau des fruits tels que des pommes, l'acide malique transforme d'abord la pectose en pectine, et cette pectine, en présence de la pectase, produit de l'acide pectosique qui se dissout dans le suc bouillant et le rend gélatineux par le refroidissement.

Mais cette réaction n'est pas la seule qui puisse donner naissance à des gelées végétales ; ces gelées peuvent aussi résulter de la combinaison de l'acide pectique avec les sels neutres qui existent dans les fruits. J'ai obtenu souvent des gelées végétales très-consistantes en faisant dissoudre à chaud de l'acide pectique dans des sels organiques solubles.

J'attribue donc la production des gelées végétales, 1° à la transformation de la pectine en acide pectique par l'action de la pectase ;

2°. A la formation de l'acide pectosique par l'action moins prolongée de la pectase sur la pectine ;

3°. A la dissolution de l'acide pectique dans les sels organiques contenus dans les fruits.

Il arrive souvent qu'un suc de groseilles se prend très-rapidement en gelée quand on le mélange à du suc de framboises : cette production instantanée de gelée est facile à comprendre ; il résulte en effet de mes observations que le suc de framboises contient une quantité considérable de pectase ; ce ferment réagit sur la pectine qui se trouve dans le suc de groseilles, et la transforme en acide pectosique gélatineux.

J'avais cru, à une certaine époque, que les gelées végétales étaient produites par une désagrégation incomplète de la pectose qui, à la manière de l'amidon, pourrait se gonfler dans l'eau bouillante, rendre ensuite l'eau gélatineuse par le refroidissement, et former une espèce d'empois. Mais un examen attentif des différentes gelées m'a prouvé qu'elles ne pouvaient pas être considérées comme de la pectose incomplétement désagrégée, et qu'elles présentaient toujours, soit les caractères des acides pectique et pectosique, ou ceux d'une combinaison d'acide pectique avec un sel neutre.

En résumé, lorsqu'un fruit, tel qu'une poire, une pomme, une prune, est soumis à l'action de la chaleur en présence de l'eau, il éprouve les modifications suivantes : l'acide qu'il contient, et qui est ordinairement un mélange d'acide malique et d'acide citrique, réagit d'abord sur la pectose, et la transforme en pectine ; une partie de cette pectine reste dans le suc, lui donne de la viscosité, et masque par sa présence l'acidité du fruit. En outre, la pectase agissant sur la pectine produit une certaine quantité d'acide pectosique qui se prend en gelée par le refroidissement. Si l'action de la pectase est prolongée, l'acide pectosique peut se changer en acide pectique.

Lorsque le fruit est chauffé rapidement, la pectase se trouve aussitôt coagulée, perd son efficacité, et n'agit plus sur la pectine.

Dans la coction d'un fruit, la pectose est seule altérée, tandis que la cellulose n'éprouve aucune modification.

Modifications des substances gélatineuses pendant la maturation des fruits.

Lorsqu'on examine les sucs de fruits verts, tels que ceux de pommes, de poires, de prunes, de groseilles, on n'y trouve pas de traces de pectine ; le précipité peu abondant que ces sucs produisent, quand on les traite par l'alcool, est uniquement dû à la précipitation d'une matière albumineuse. Les pulpes de ces fruits verts contiennent de la pectose ; en les faisant bouillir dans une liqueur acide, on en retire des quantités considérables de pectine. Un fruit vert ne contient donc que de la pectose.

A mesure que la maturation s'avance, le fruit perd, peu à peu, sa dureté ; les cellules se distendent, prennent une demi-transparence, et l'on trouve alors, dans le suc du fruit, de la pectine qui ne précipite pas l'acétate neutre de plomb. Quand le fruit est mûr, le suc du fruit est devenu gommeux ; on y trouve en abondance de la pectine, et surtout de la parapectine précipitant par l'acétate de plomb. A cette époque, les pulpes, lavées avec soin, ne contiennent plus sensiblement de pectose ; cette substance s'est changée, pendant la maturation des fruits, en pectine et en parapectine. Enfin, si l'on examine le suc d'un fruit prêt à se décomposer, comme celui d'une *poire blette* par exemple, on n'y retrouve plus souvent de traces de pectine : cette substance s'est transformée en acide métapectique, qui est saturé par la potasse ou la chaux. J'ai pu retirer du suc de poires blettes de l'acide métapectique présentant la composition et les propriétés que j'ai assignées à cet acide. J'ai également retrouvé l'acide métapectique dans les mélasses de betteraves et de cannes à sucre. On doit donc considérer cet acide comme répandu en abondance dans les végétaux : il

existe toujours dans le suc des fruits qui ont contenu de la pectose et de la pectine quand ils étaient verts.

On voit que, pendant l'acte de la végétation, les substances gélatineuses éprouvent une série de modifications qui sont précisément celles que j'ai produites artificiellement en soumettant ces différents corps à l'action successive des acides, de l'eau, des alcalis ou de la pectase.

Les réactions chimiques, employées avec ménagement, peuvent donc reproduire quelques-uns des changements qui s'opèrent dans les végétaux.

Il me paraît évident que les modifications des substances gélatineuses s'opèrent dans les fruits sous l'influence simultanée des acides et de la pectase : les acides transforment la pectose en pectine, et c'est la pectase qui change la pectine en acide métapectique. Cette conclusion ressort naturellement des faits suivants :

1°. Les fruits verts contiennent de la pectose;

2°. Les acides des fruits peuvent transformer la pectose en pectine;

3°. La pectine se change, pendant la maturation, en acide métapectique;

4°. La pectase qui se trouve dans les fruits peut transformer, à la longue, la pectine en acide métapectique.

Après avoir examiné les propriétés chimiques des corps gélatineux, et comparé les transformations qu'ils éprouvent sous l'influence des réactifs chimiques ou des agents naturels, je présenterai, en terminant, quelques considérations sur le rôle chimique qu'ils peuvent jouer dans l'organisation végétale.

On sait que les cellules des fruits verts sont en général dures, opaques et consistantes, tandis que la cellule d'un fruit mûr est molle et transparente. Ce changement d'état de la cellule s'observe constamment à l'époque de la maturation d'un fruit.

Les propriétés bien connues de la cellulose ne permettent

pas de supposer que ce soit elle qui, en se dissolvant par l'action des acides végétaux, fasse changer la consistance de la cellule. J'ai reconnu, en effet, que les acides organiques les plus forts n'exerçaient pas d'action appréciable sur la cellulose.

La substance solide qui se trouve en abondance dans la cellule d'un fruit vert, et qui disparaît pendant la maturation, est la pectose. Comme la transformation de la pectose ne peut se produire que par l'action simultanée des acides et de la chaleur, ce n'est qu'au moment des chaleurs que les fruits *tournent*, c'est-à-dire que les cellules deviennent transparentes, et que la pectose se change en pectine.

Cette pectine, qui se développe au moment de la maturation, masque, par sa viscosité, l'acide qui reste à l'état libre dans les fruits.

Le rôle des substances gélatineuses ne s'arrête pas là : j'ai prouvé que la pectine se transformait facilement en un acide très-énergique, l'acide métapectique; j'ai reconnu également que les fruits verts, tels que les pommes, contiennent en abondance de l'amidon, qui disparaît au moment de la maturation, et se change en glucose sous l'influence des acides du fruit. Si dans un fruit l'acide faisait défaut, la pectine fonctionnant alors comme une réserve d'acide, pourrait, au besoin, se changer en acide métapectique, ayant alors la propriété de transformer l'amidon en sucre.

Les corps gélatineux peuvent donc être considérés comme des corps éminemment mobiles, qui se modifient pendant la végétation. Ils sont d'abord solides, et donnent de la dureté aux cellules; plus tard, ils deviennent gommeux, et masquent par leur présence l'acidité des fruits; ils peuvent enfin se changer en acides énergiques, qui jouissent de la propriété de transformer facilement l'amidon en glucose.

Tels sont les considérations qui me paraissent de nature à fixer l'attention des chimistes sur des corps organiques

dont les réactions ne présentent pas toujours, il est vrai, la netteté des substances cristallisées, mais dont l'étude peut jeter quelque jour sur les phénomènes chimiques encore si obscurs qui s'opèrent dans les fruits pendant la maturation.

Résumé.

Les faits consignés dans ce Mémoire conduisent aux conclusions suivantes :

1°. Il existe dans le tissu des végétaux, et principalement dans les pulpes de fruits et de racines, une substance insoluble dans l'eau que j'ai nommée *pectose;* sa propriété caractéristique est de se transformer en pectine, sous l'influence des acides les plus faibles. Elle diffère essentiellement de la cellulose par toutes ses propriétés.

2°. La pectine existe dans les sucs des fruits mûrs ; on peut l'obtenir artificiellement en faisant réagir des liqueurs faiblement acides et bouillantes sur la pectose. La pectine doit être considérée comme un acide faible ; elle ne précipite pas l'acétate neutre de plomb, se change en acide pectique sous l'influence des bases solubles.

3°. La pectine, soumise pendant un certain temps à l'action de l'eau bouillante, acquiert la propriété de précipiter l'acétate neutre de plomb, et se transforme en un nouveau corps que j'ai nommé *parapectine*. La parapectine est neutre aux réactifs colorés ; elle se trouve dans les sucs des fruits arrivés à un état complet de maturation.

4°. La parapectine se transforme, sous l'influence des acides, en une substance que j'ai nommée *métapectine*. La métapectine présente les propriétés d'un acide faible ; elle rougit la teinture de tournesol, précipite le chlorure de barium : on pourrait lui donner le nom d'*acide métapectinique*.

5°. Les corps précédents forment des composés solubles

avec un certain nombre d'acides, et principalement avec les acides sulfurique et oxalique. Ces combinaisons sont incristallisables, et précipitables en gelée par l'alcool.

6°. On trouve dans le tissu des végétaux, à côté de la pectose, un ferment particulier que j'ai nommé *pectase*, et qui a la propriété de transformer successivement la pectine en deux acides gélatineux, qui sont l'acide pectosique et l'acide pectique : ce phénomène se produit à l'abri de l'air sans dégagement de gaz, et constitue la *fermentation pectique*, qui peut être comparée à la *fermentation lactique*. La pectase existe dans les végétaux sous deux états : à l'état soluble et à l'état insoluble.

7°. Lorsque la pectine est soumise à l'action de la pectase, le premier acide qui se forme est un acide nouveau, je l'ai nommée *pectosique*; il diffère de l'acide pectique par sa solubilité complète dans l'eau bouillante.

8°. L'acide pectosique se transforme en acide pectique par l'action prolongée de la pectase ; les deux acides pectosique et pectique prennent encore naissance lorsque la pectine est mise en présence d'un alcali libre ou carbonaté, ou bien sous l'influence de la chaux, de la baryte et de la strontiane.

9°. L'acide pectique se dissout en quantité considérable dans les sels alcalins neutres, et surtout dans les sels ammoniacaux qui contiennent un acide organique : il forme alors des sels doubles gélatineux à réaction acide, et précipitables en gelée par l'alcool.

10°. L'acide pectique, maintenu pendant plusieurs heures dans l'eau bouillante, se dissout complétement et se transforme en un acide nouveau, l'*acide parapectique*.

11°. L'acide parapectique se change, sous l'influence prolongée de l'eau, en un acide énergique, l'*acide métapectique*. Ces deux derniers acides prennent naissance dans plusieurs circonstaces, et principalement dans la réaction

des acides, des alcalis, ou de la pectase sur la pectine et l'acide pectique; ils jouissent de la propriété de décomposer par l'ébullition le tartrate double de potasse et de cuivre, comme le glucose.

12°. Les substances gélatineuses, exposées à une température de 200 degrés, dégagent de l'eau et de l'acide carbonique, et se transforment en un acide noir, pyrogéné, que j'ai nommé *acide pyropectique*.

13°. Les substances gélatineuses présentent toutes les caractères génériques des acides; leur capacité de saturation et leur énergie augmentent à mesure qu'elles s'éloignent de la pectose; elles paraissent toutes dériver d'une molécule ternaire $C^8H^5O^7$, et ne diffèrent entre elles que par de l'eau.

14°. Les propriétés des substances gélatineuses des végétaux permettent d'expliquer les altérations qu'un fruit éprouve lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, ainsi que la formation des *gelées végétales*. Les gelées végétales peuvent être produites, 1° par la transformation de la pectine en acides pectosique et pectique sous l'influence de la pectase; 2° par la combinaison de l'acide pectique avec les sels organiques contenus dans les fruits.

15°. La pectose, contenue dans les fruits verts, se transforme successivement, pendant la maturation, en pectine, en métapectine et en acide métapectique. Ces changements se déterminent sous l'influence des acides et de la pectase.

On voit, d'après ce résumé, qu'après avoir déterminé la nature et les principales propriétés des substances qui constituent la pulpe d'un certain nombre de fruits, j'ai été conduit à reconnaître que les corps gélatineux des végétaux éprouvaient, sous l'influence des réactifs, des modifications qui sont entièrement comparables à celles qu'ils subissent pendant l'acte de la végétation. Dans le second Mémoire que je publierai prochainement sur la maturation

des fruits, j'essayerai d'apprécier, au moyen de l'analyse, les différents changements qui s'opèrent dans le suc d'un fruit pendant la maturation.

MÉMOIRE SUR LES PRINCIPES IMMÉDIATS DES VÉGÉTAUX, LEUR NATURE ET LA MANIÈRE DE LES OBTENIR ;

Par M. LEBOURDAIS (de Nogent-le-Rotrou).

La vertu médicale ou toxique attachée à chaque plante, et particulièrement à celles dont l'action est plus ou moins énergique à doses fractionnées, est due à un petit nombre et souvent même à une seule substance (*sui generis*) pourvue de caractères constants, existant toute formée dans tout ou partie du végétal dont on la retire, et à laquelle on a donné le nom de *principe immédiat*. Cette opinion, qui est aujourd'hui généralement adoptée, est basée sur des faits appuyés sur les recherches et les observations judicieuses des chimistes modernes, dont les découvertes nombreuses ont changé de face la chimie organique et l'ont fait sortir de l'état stationnaire où l'avaient laissée leurs prédécesseurs; au surplus, il suffit d'un coup d'œil rétrospectif pour s'en convaincre. Il serait donc déraisonnable, ayant connaissance du rang où s'est élevée l'analyse organique végétale, d'admettre que la propriété spécifique des plantes est due à quelques sels de chaux, de potasse, etc., et non à la présence d'un produit particulier, car il est constant pour tout le monde que le quinquina doit sa vertu fébrifuge à la quinine ou à la cinchonine, ou à l'une et à l'autre, suivant l'espèce; l'opium sa vertu narcotique à la morphine, la codéine, etc.; le columbo sa vertu tonique à son principe amer, etc., etc. Si tout nous prouve qu'il en est ainsi pour ces végétaux et leurs produits, il doit en être de même pour les autres qui ayant avec eux une cer-

taine identité de composition sont assujettis aux mêmes lois, lois qui règlent les combinaisons des corps organisés entre eux, et doivent être aussi simples et précises que celles que nous offre la chimie minérale; et c'est à mettre en évidence cette vérité que tendent ces observations.

Plusieurs de ces nouveaux corps, à la vérité, n'ont pas encore été obtenus, mais ce retard n'est pas une raison pour nier leur existence comme l'ont fait certains chimistes, qui disent « ne pas concevoir que l'oxygène, l'hy- » drogène, le carbone et souvent l'azote, soient sus- » ceptibles de donner naissance par leurs combinaisons » mutuelles, même en des proportions très-variées à toutes » les matières prétendues immédiates; » mais n'attribuer l'insuccès des expérimentateurs qu'aux procédés d'extraction qui, peu en harmonie avec la nature de ces principes immédiats, en auront altéré la pureté ou produit sous leur nom un mélange ou combinaison de plusieurs autres corps dont l'étude laisse encore beaucoup à désirer. D'autres, tout en reconnaissant qu'il existe dans les végétaux des principes particuliers et immédiats auxquels ces végétaux doivent leurs propriétés médicales, n'en regardent pas moins la préexistence de certains dans les végétaux, à l'état alcaloïde, comme très-problématique. Ils attribuent cette alcalescence à la réaction des alcalis qu'on est obligé d'employer pour les extraire, réaction qui aurait pour résultat constant de développer de l'alcali volatil, soit aux dépens des sels ammoniacaux qui existent dans la plupart de ces végétaux, soit par suite de la décomposition d'une matière résinoïde quelconque.

Cette opinion, quoique n'étant point partagée par le plus grand nombre des chimistes, n'en est pas moins une question qui, étayée d'un nom qui fait autorité dans la science, est restée indécise.

Abordant cette question et considérant que les procédés nombreux employés jusqu'à ce jour pour isoler certains

principes immédiats neutres, que les expériences tentées pour établir d'une manière certaine la préexistence, dans les végétaux, de plusieurs de ces produits à l'état alcaloïde, ne remplissaient pas ce but, j'ai consacré à cette étude un temps assez long, et c'est le résumé de ces recherches sur un nouveau mode d'analyse organique que je viens vous présenter.

Je commençai vers 1825 une série nombreuse d'expériences pour obtenir les principes immédiats que je présumais devoir exister dans la racine de columbo, les bulbes de scille, les feuilles de digitale, de houx, les fleurs d'arnica, etc., etc. Ces expériences, toutes infructueuses qu'elles étaient, n'en ont pas moins été continuées jusqu'en 1840, époque à laquelle j'abandonnai les réactifs chimiques qui jusqu'alors ne m'avaient donné aucun résultat satisfaisant, et à certains desquels j'attribuais une action propre à dénaturer les nouveaux corps objet de mes recherches.

Persuadé de cette idée, je cherchai un réactif dont l'action, chimique et mécanique tout à la fois, eût une espèce d'affinité élective qui lui permît de s'emparer de certains corps et d'éliminer les autres. Après des essais multipliés, je m'arrêtai à l'emploi du charbon animal lavé, et auquel j'avais précédemment enlevé toutes les parties salines au moyen de l'acide chlorhydrique.

J'avais précisément une solution aqueuse d'extrait hydralcoolique de digitale, sur une partie de laquelle j'avais déjà expérimenté; cette solution peu chargée en couleur, ayant été préalablement précipitée par l'acétate de plomb et filtrée, fut agitée avec ce noir animal. La fiole contenant ce mélange fut mise en repos, et à mon grand étonnement, la liqueur, en laissant déposer le charbon, était non-seulement incolore, mais elle avait entièrement perdu sa saveur amère. Je décantai le liquide, je lavai le charbon à l'eau distillée; il fut séché à l'étuve et traité ensuite par de l'alcool bouillant, qui prit une légère teinte et se chargea

de tout le principe amer. Cet alcool évaporé au bain-marie, il est resté au fond de ce vase une liqueur ambrée laissant précipiter une matière pulvérulente dont la quantité a augmenté par le repos et le refroidissement. Ce nouveau corps, séparé et lavé, s'est dissous dans l'alcool et a donné par une évaporation spontanée des cristaux de digitaline. Ces cristaux se dissolvent, mais en petite quantité, dans l'eau, à laquelle ils communiquent une saveur très-amère; ils sont solubles dans l'alcool, mais plus facilement dans l'alcool dilué que dans l'alcool concentré, et plus à chaud qu'à froid. L'éther a peu d'action sur la digitaline. La dissolution soit aqueuse, soit alcoolique, est neutre, car elle est sans action sur le papier de tournesol et sur celui qui a été rougi par un acide.

L'acide sulfurique, mis en contact avec la digitaline, la dissout, et cette dissolution acquiert sur-le-champ une couleur purpurine très-belle; après un certain laps de temps, cette couleur disparaît, passe au brun, et il se forme dans le liquide un précipité de matière noirâtre dû à la décomposition de ce principe immédiat. Si la solution purpurine de digitaline dans l'acide sulfurique concentré est étendue d'eau, elle perd instantanément cette couleur et en acquiert une jaune-verdâtre se rapprochant de celle du chlore. L'acide azotique concentré dissout la digitaline sans prendre de couleur; il en est de même de l'acide chlorhydrique.

L'ammoniaque versée dans les solutions de digitaline, n'a donné lieu à aucun précipité; il en a été de même de l'acétate de plomb, de l'eau de chaux, de potasse, de soude. La digitaline ne m'a pas paru contenir d'azote.

Différents procédés pour obtenir la digitaline pouvant être employés, j'ai, dans un second Mémoire, donné toutes les particularités et suis entré dans tous les détails que nécessite cette préparation. Ce procédé m'ayant donné un résultat aussi avantageux et en harmonie avec mes désirs, je l'ai appliqué pour isoler d'autres principes immédiats,

mais avec certaines modifications, et toujours avec succès.

Ilicine. — Un kilogramme de poudre de feuilles de houx, traité par l'eau bouillante, a donné un décoctum verdâtre, amer; ce liquide, décanté et filtré, a été remis sur le feu avec du noir animal en poudre et lavé. Ce mélange a été porté jusqu'à l'ébullition; pendant et jusqu'à cette époque, il a été remué sans interruption. Le vase retiré du feu, le charbon s'est précipité, et le liquide, qui avait perdu sa couleur et en majeure partie sa saveur, a été décanté. Le noir animal, lavé, séché et traité par de l'alcool bouillant, lui a communiqué la saveur amère du houx. Ce liquide, séparé et filtré, a été versé dans le bain-marie d'un alambic, l'alcool en a été séparé par la distillation, et il est resté au fond de ce vase un liquide incolore, inodore, d'une saveur très-amère, d'une consistance sirupeuse liquide.

Cette solution était neutre; elle a donné pour résidu, par une évaporation spontanée ou à l'étuve, une substance solide, incristallisable, ayant l'aspect de la gélatine. Cette substance, à laquelle je donne le nom d'*ilicine*, est soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; et quoique non hygrométrique, je n'ai pu, par tous les moyens que j'ai employés, lui faire prendre la forme cristalline.

Scillitine. — Une décoction concentrée de bulbes de scille, très-colorée et très-visqueuse, a été précipitée par l'acétate de plomb (la viscosité du liquide ne permettant que difficilement la précipitation du noir animal) et filtrée. Le liquide résultant de cette filtration a été agité à froid avec du noir animal en poudre ténue, préalablement privé de ses sels par l'acide chlorhydrique et lavé. Le vase contenant ce mélange a été laissé en repos; peu à peu le noir animal s'est déposé au fond et a entraîné avec lui les principes amer et colorant. Le liquide qui recouvrait le charbon a été décanté; celui-ci a été lavé, séché et traité à chaud par l'alcool. Pendant cette macération, l'alcool

avait acquis une amertume insupportable. Cette solution alcoolique, filtrée, est mise dans le bain-marie d'un alambic, l'alcool en a été retiré par la distillation, et il est resté au fond de ce vase un liquide laiteux dans lequel étaient disséminées de petites parcelles d'un corps blanchâtre peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique néanmoins une amertume très-grande, très-soluble dans l'alcool; cette solution alcoolique, soumise à une évaporation spontanée, a laissé pour résidu une substance incristallisable. Le liquide laiteux, évaporé à l'étuve, a donné le même résultat.

Cette substance, qui est neutre, n'attire point l'humidité de l'air; une parcelle appliquée sur la langue détermine une sensation analogue à celle produite par un corps caustique. La scillitine ainsi obtenue est solide, elle est facilement décomposable par la chaleur; elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et paraît, dans cette dissolution, vouloir lui communiquer une couleur purpurine qui disparaît instantanément et devient noire par la décomposition de la scillitine. L'acide azotique dissout également la scillitine en la décomposant.

Arnicine.— Une infusion concentrée de fleurs d'*Arnica montana* a été versée peu à peu dans un entonnoir, sur une couche assez épaisse de noir animal préalablement lavé. Le liquide, en traversant cette couche de charbon, y a laissé ses principes amer et colorant. Ce charbon, lavé, séché et traité par l'alcool, lui a communiqué la saveur amère de l'arnica. Cette solution alcoolique a été filtrée et soumise à la distillation ; il est resté dans le bain-marie un liquide laiteux, qui évaporé soit à cette température, soit à celle de l'étuve, a donné pour produit une substance ayant l'aspect et la consistance de la térébenthine. Elle est très-peu soluble dans l'eau ; la petite quantité dissoute communique néanmoins à ce liquide une saveur amère ; elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool, et cette solution, éva-

porée spontanément dans plusieurs circonstances, a toujours laissé au fond du vase un résidu ayant l'aspect et la consistance sous laquelle l'arnicine a été primitivement obtenue. L'arnicine est neutre.

Il est bon de faire remarquer qu'il est de toute nécessité d'abandonner dans cette opération l'emploi de l'acétate de plomb, car ce sel entraîne en se précipitant toute l'arnicine ou tout au moins la plus grande partie; car, en me servant de ce procédé, je n'en ai obtenu que des traces.

Columbine. — Une infusion aqueuse de racine de columbo, faite à froid par la méthode de déplacement, a été versée sur un entonnoir en partie rempli de noir animal; en le traversant, ce liquide a perdu sa saveur amère et sa couleur. Ce charbon, lavé et séché, a été traité par l'alcool et lui a communiqué la couleur et la saveur du columbo.

Cette solution alcoolique, soumise à une évaporation spontanée dans une capsule de verre, a laissé déposer de petits cristaux ayant la couleur et la saveur du columbo. Si au lieu de traiter le charbon chargé des principes amer et colorant du columbo par de l'alcool, on fait arriver sur lui un filet d'eau distillée, et que ce filet d'eau soit continué tant qu'il se chargera de la saveur amère, le charbon ainsi lavé contiendra peu de columbine, mais bien tout le principe colorant, dont on pourra s'emparer en le traitant comme ci-dessus par l'alcool. Si, d'un autre côté, l'eau qui a servi à enlever au charbon animal le princiqe amer du columbo est passée sur un nouveau filtre de charbon, elle y laisse entièrement ce principe amer et passe insipide; il suffit donc, pour obtenir la columbine dans toute sa pureté et cristallisée, de sécher ce charbon, le traiter par l'alcool, et soumettre cette solution alcoolique à une évaporation spontanée.

Colocynthine. — Une infusion concentrée du parenchyme des fruits de coloquinte, précipitée par l'acétate de

plomb et filtrée, a été ensuite traitée de la même manière que l'infusion de columbo; elle jouissait des mêmes propriétés (lorsque ses principes amer et colorant étaient combinés avec le charbon animal) de laisser aller par une lotion continuée son principe amer, pour l'abandonner de nouveau en traversant une seconde couche de charbon. La solution alcoolique de colocynthine ainsi obtenue, et évaporée spontanément dans une capsule de verre, a laissé déposer sur ses parois la colocynthine sous forme de petits mamelons.

Strychnine. — Une infusion de noix vomique, traitée comme le columbo, m'a donné de la strychnine ayant tous les caractères physiques et chimiques de celle obtenue par les procédés employés jusqu'à ce jour; ce qui est pour moi une preuve de la préexistence des alcaloïdes dans les végétaux.

Ces trois dernières substances sont les seules, de celles que j'ai expérimentées, aux principes immédiats desquelles j'ai reconnu la propriété de se combiner au charbon animal pour l'abandonner et s'unir à l'eau au moyen d'une lotion prolongée, puis ensuite abandonner cette eau et se combiner de nouveau avec le charbon.

Les sucs de jusquiame, de ciguë, etc., traités avec les ménagements apportés pour obtenir l'arnicine, m'ont donné pour résultat les principes immédiats de ces plantes, tantôt cristallisés, tantôt incristallisables. Désirant, autant que possible, constater d'une manière irréfragable l'existence à l'état alcaloïde, dans les végétaux, de certains principes immédiats, je ne me suis pas contenté d'obtenir seulement la strychnine, j'ai également obtenu de la morphine, de la narcotine, de la quinine, et les expériences que j'ai faites pour me procurer cette dernière me paraissent concluantes. Je terminerai cet aperçu en les relatant.

Quinine. — 500 grammes de *Quinquina calisaia* ont cédé tout ce qu'ils pouvaient donner par la décoction à

l'eau acidulée par l'acide sulfurique. Cette décoction acide a été filtrée sur du noir animal seulement lavé. Le liquide, après avoir traversé la couche de charbon animal, était insipide et incolore. Le charbon lavé et séché a été traité par de l'alcool à 85 degrés de l'alcoomètre centésimal; cette solution alcoolique, évaporée au bain-marie, a donné pour résidu un liquide laiteux, et sur les parois du vase se trouvait attachée de la quinine. Le liquide laiteux ramenait au bleu le papier de tournesol rougi par un acide; ce liquide, ainsi que la quinine attachée aux parois du bain-marie, traités par l'acide sulfurique, ont produit du sulfate de quinine reconnaissable comme l'alcaloïde qui lui sert de base, à toutes ses propriétés. Craignant l'objection qui pourrait être faite tant sur l'action de l'acide sulfurique que sur celle secondaire pouvant être produite par les sels calcaires, etc., contenus dans le noir animal, j'ai opéré de la manière suivante :

Cinq cents grammes du même quinquina ont été épuisés de la majeure partie de leurs principes solubles, par des macérations alcooliques répétées, avec de l'alcool à 55 degrés de l'alcoomètre centésimal.

Les liquides résultants des macérations alcooliques ont été réunis, filtrés et versés dans le bain-marie d'un alambic. L'alcool en a été séparé par la distillation, et ce qui restait de liquide au fond du bain-marie a été mêlé avec deux décoctions dans de l'eau distillée, du quinquina qui avait servi aux macérations précitées. Ce mélange a été filtré à travers un papier, et versé ensuite sur un entonnoir contenant du noir animal dont les sels avaient été enlevés à l'aide de l'acide chlorhydrique et bien lavé. Le liquide a traversé lentement le charbon, il y a laissé sa couleur et sa saveur amère. Ce charbon a été lavé, séché et traité par de l'alcool à 85 degrés de l'alcoomètre centésimal. La solution alcoolique, soumise à la distillation, a laissé au fond du bain-marie un mélange de quinine et de matière résineuse altérant sa

pureté, mais ne l'empêchant pas de ramener au bleu le papier de tournesol rougi par un acide et de saturer l'acide sulfurique. Pour obvier à cet inconvénient, j'ai répété l'opération précédente, seulement après avoir mêlé le produit des macérations alcooliques avec les décoctions aqueuses; j'ai ajouté une certaine quantité d'acétate de plomb qui a précipité la substance résinoïde qui faisait obstacle au développement de toutes les propriétés physiques de la quinine. Ce précipité a été séparé du liquide à l'aide d'un filtre de papier. La liqueur filtrée a été versée, comme dans l'opération précédente, sur une couche assez épaisse de charbon animal privé de ses sels par l'acide chlorhydrique et lavé. L'opération continuée comme ci-dessus, j'ai obtenu pour résultat de la quinine, pourvue de tous les caractères physiques et chimiques qu'on lui connaît.

Ces observations réunies tendent à démontrer d'une manière irréfragable la préexistence, dans les végétaux, de certains principes immédiats à l'état alcaloïde; de plus, elles ouvrent une nouvelle voie à l'analyse organique et complètent en quelque sorte l'étude des principales propriétés du charbon animal.

RECHERCHES SUR LES BASES VOLATILES;

Par M. A.-W. HOFFMAN,
Professeur au collége royal de Chimie de Londres.

Action du cyanogène sur l'aniline, la toluidine et la cumidine.

Dans un Mémoire publié il y a déjà quelques années, j'ai décrit une série de corps chlorurés et bromurés, qui présentent de grands rapports avec l'aniline, quoique une partie seulement de ces composés tirent leur origine direc-

tement de cette base. Indépendamment de quelques considérations particulières sur la constitution de ces substances, on peut les regarder comme de l'*aniline* qui a abandonné une certaine portion de son hydrogène, pour le remplacer par une quantité équivalente de brome ou de chlore. Dernièrement, j'ai réussi, conjointement avec M. le docteur Muspratt, à préparer la nitraniline, composé qui dérive de l'aniline d'une manière analogue, c'est-à-dire par l'échange de son hydrogène contre les éléments de l'acide hypoazotique.

Pour compléter ces recherches, j'ai étudié l'action de l'iode et du cyanogène sur l'aniline. Une telle étude me semblait offrir de l'intérêt, particulièrement en ce que le peu de connaissances que nous avons actuellement quant à l'action de ces radicaux électronégatifs sur les corps organiques, paraîtrait indiquer une différence sensible entre leur action et les effets que le chlore et le brome, qui ont tant d'analogie avec eux sous d'autres rapports, produisent dans les mêmes circonstances. Une étude consciencieuse de l'action du cyanogène, en particulier, devait amener à des résultats intéressants. Nous connaissons déjà une série de composés organiques du cyanogène, fort remarquables, tels que les cyanures de benzoïle et les cyanures des radicaux de l'alcool, qui ont été dernièrement étudiés avec de si beaux résultats; cependant, tous ces composés ont été obtenus par la double décomposition de chlorures ou de sulfates organiques, par des cyanures métalliques; aucun d'eux n'a été produit par l'action directe du cyanogène. Nous ne possédons, quant à présent, aucun de ces composés dans lequel, conformément à la théorie des substitutions, l'hydrogène soit remplacé par le cyanogène, comme nous imaginons qu'il est remplaçable par le chlore, le brome, ou les éléments de l'acide hypoazotique.

Les expériences que j'ai décrites dans les pages suivantes ont rapport seulement à l'action du cyanogène sur l'ani-

line et sur quelques-uns des alcalis volatils analogues, tels que la toluidine et la cumidine. La nouveauté de cette réaction, et la grande variété des métamorphoses provenant de la nature complexe du cyanogène, ont attiré mon attention tout d'abord, l'analogie de ces substances avec l'iode n'étant pas en question.

Action du cyanogène sur l'aniline. — Le gaz cyanogène est absorbé par l'aniline avec dégagement de chaleur; la liqueur, qui est d'abord incolore, prend une teinte jaune lorsqu'elle a été exposée au courant de gaz pendant quelques minutes; la couleur devient de plus en plus foncée, jusqu'à ce qu'elle arrive au brun foncé et que la liqueur soit complétement opaque. L'odeur de l'acide cyanhydrique, qui était sensible dans le commencement de l'opération, est remplacée à la fin par celle du cyanogène. Si, à cette période de l'expérience, on bouche le flacon, et si on l'abandonne pendant douze heures, l'odeur du cyanogène disparaît entièrement; le liquide émet alors une faible odeur d'acide prussique, et il renferme une masse de cristaux déposés. Si, au lieu d'aniline pure, on a traité de la même manière une solution alcoolique de ce corps, les mêmes phénomènes se reproduisent exactement, les cristaux déposés sont cependant plus purs et plus parfaits dans ce dernier cas; la base anhydre pure, complétement saturée par le cyanogène, se solidifie en une masse épaisse, qu'il est difficile de purifier.

Ayant reconnu d'une manière certaine la complète identité des produits dans ces deux cas, j'ai toujours préféré me servir d'une solution alcoolique.

Les cristaux déposés par le liquide contiennent, si l'on a employé un grand excès de cyanogène, plusieurs substances, dont deux se forment abondamment. Si l'action du cyanogène a été continuée jusqu'à ce que le liquide ait une forte odeur, les cristaux sont principalement formés d'un composé qui contient toujours, mais en pro-

portion variable, une autre substance. Le nouveau composé porte, provisoirement, le nom de *cyaniline*, par lequel je le désignerai dans les pages suivantes.

Préparation de la cyaniline. — Les cristaux de ce corps, lorsqu'ils sont séparés de la solution, sont fortement colorés par la liqueur mère rouge-brun, qui y adhère. Par des lavages répétés dans l'alcool chaud, qui ne dissout que très-peu la cyaniline, cette couleur peut être entièrement enlevée. Il est cependant plus économique, quant à ce qui regarde le temps et l'alcool, de dissoudre les cristaux (après les avoir séparés de l'eau mère et les avoir lavés une ou deux fois dans l'alcool) dans de l'acide sulfurique étendu, lorsque, à cause de l'action trop prolongée du cyanogène, il reste plus ou moins d'une poudre rouge qui y adhère. La dissolution d'acide sulfurique prend alors une teinte jaune, qui ne peut lui être enlevée que par le charbon animal. Par l'addition d'un peu d'ammoniaque caustique à la dissolution, on fait apparaître un abondant précipité floconneux, légèrement jaune, indiquant la tendance basique du nouveau produit. Après la séparation du sulfate d'ammoniaque, la base n'est pas encore parfaitement pure, puisque la coloration jaune ne lui appartient pas. Pour chasser cette dernière, le précipité est desséché et dissous dans une quantité considérable d'alcool bouillant; liquide duquel, à quelques degrés seulement au-dessous de son point d'ébullition, la cyaniline se sépare, sous forme de très-belles plaques cristallines irisées. Il arrive parfois que, même après ce traitement, les cristaux sont encore légèrement colorés; une ou deux cristallisations suffisent pour les rendre parfaitement incolores. Dans toutes les opérations de ce genre, je me suis très-bien trouvé de l'appareil à ébullition de M. Plantamour.

Composition de la cyaniline. — L'analyse de la cyaniline a présenté quelques difficultés, ce corps étant très-réfractaire et d'une combustion difficile. La formation d'une pel-

licule cristalline, dans le tube à chlorure de calcium, n'a pu être évitée que par l'emploi de très-longs tubes à combustion. C'est pour cette raison que les premières analyses faites sur ce corps présentent des erreurs plus considérables que celles qui ont habituellement lieu sur les dérivés de l'aniline. L'hydrogène et le carbone ne pouvaient être déterminés exactement ni l'un ni l'autre : le premier se montrait en excès, à cause d'un sublimé qui accompagnait l'eau; le second était dans le même cas, parce qu'il se formait de petites quantités de bioxyde d'azote. Les dernières combustions eurent lieu dans de très-longs tubes, la matière étant mêlée dans le tube même avec une spirale de cuivre, pour éviter l'absorption de la vapeur aqueuse de l'air, et la formation de bioxyde d'azote étant empêchée d'ailleurs par une longue colonne de tournure de cuivre. La matière était préparée à part pour chaque combustion : dans quelques cas je me suis servi, pour cette opération, d'oxyde de cuivre; d'autres fois, de chromate de plomb.

I. $0^{gr},3938$ de cyaniline ont donné 1,0219 d'acide carbonique et 0,2300 d'eau.

II. $0^{gr},2873$ de cyaniline ont donné 0,7495 d'acide carbonique et 0,1602 d'eau.

III. $0^{gr},2608$ du même produit ont donné 0,6700 d'acide carbonique et 0,1415 d'eau.

IV. $0^{gr},3272$ du même produit ont donné 0,8417 d'acide carbonique et 0,1860 d'eau.

V. $0^{gr},2766$ du même produit ont donné 0,7170 d'acide carbonique et 0,1560 d'eau.

VI. $0^{gr},3808$ du même produit ont donné 0,9892 d'acide carbonique et 0,2119 d'eau.

Ces nombres, résultats d'expériences, donnent la composition suivante pour 100 :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone...	70,77	71,14	70,06	70,15	70,69	70,84
Hydrogène.	6,48	6,19	6,02	6,31	6,26	6,18

La quantité d'azote, bien que connue comme complémentaire de l'hydrogène et du carbone, a été cependant déterminée directement. Une analyse suivant les procédés de M. Dumas (mais cependant sans le secours de la pompe à air) a donné, comme d'habitude, un léger excès. Une seconde détermination a été faite par le moyen de la combustion de la base avec de la soude. Dans cette opération, la cyaniline, de même que tous les autres composés de l'aniline, a laissé une grande quantité d'aniline, même lorsqu'on l'a brûlée dans les plus longs tubes. Conséquemment, il paraît, au premier abord, impossible de doser l'azote par le moyen de cette méthode. Après quelques réflexions, cette difficulté semble cependant surmontable, si le sel de platine de l'aniline est insoluble dans un mélange d'alcool et d'éther, comme son correspondant l'ammoniochlorure. Dans ces deux composés du platine, les équivalents d'azote et de platine se trouvant dans la même proportion, si, en outre, il est possible d'obtenir la totalité de l'azote de la substance sous forme d'un mélange indéfini des deux sels de platine, il suffira de brûler ce mélange pour calculer l'azote d'après le résidu de platine, d'après la méthode ordinaire. En expérimentant, j'ai trouvé que le sel de platine de l'aniline est un peu soluble dans le mélange habituel, mais qu'il peut être lavé sans perte de poids dans l'éther absolu, auquel on a ajouté quelques gouttes d'alcool dans le but d'augmenter son pouvoir dissolvant à l'égard du bichlorure de platine. Un grand nombre d'analyses, faites suivant cette méthode, ont donné des résultats très-satisfaisants.

VII. $0^{gr},4625$ de cyaniline brûlés dans un courant d'acide carbonique ont donné 98 centimètres cubes d'azote humide à 21 degrés centigrades, et sous $0^{m},7593$ de pression.

VIII. $0^{gr},4485$ de cyaniline brûlés avec de la soude ont donné 0,7400 de platine.

La proportion pour 100, calculée d'après ces nombres,

est :

	VII.	VIII.
Azote...........	24,15	23,40

L'expression atomique la plus simple de ces résultats est

$$C_{14}\,H_7\,Az_2 = Cy\,C_{12}\,H_7\,Az,$$

comme on peut le voir par la table suivante :

	Théorie.		Moyenne d'expér.
14 équiv. de carbone....	84	70,58	70,60
7 équiv. d'hydrogène....	7	5,88	6,24
2 équiv. d'azote.......	28	23,54	23,77
	119	100,00	100,61

Cette formule se confirme par le mode de formation de la cyaniline, par les décompositions qu'elle éprouve, et par l'analyse de plusieurs de ses sels.

Trois déterminations par le platine, qui concordent exactement, donnent, pour l'équivalent de ce corps, 119,28; une détermination par l'or a donné 118,54 : résultats qui concordent bien avec les nombres théoriques.

Lorsque j'ai découvert ce corps, j'ai été fort porté à le considérer comme un produit de substitution analogue à la chloraniline, à la bromaniline, hypothèse qui semblait soutenue par la formation d'acide cyanhydrique.

La formule

$$C_{14}\,H_6\,Az_2$$

exige :

Carbone...........	71,18
Hydrogène..........	5,08
Azote...............	23,74
	100,00

Il est évident, à première vue, que la proportion d'hydrogène qu'exigerait cette formule ne peut coïncider avec la quantité trouvée : un examen plus approfondi de cette base prouve d'ailleurs que cette opinion était erronée. La

cyaniline se forme par l'union directe de 1 équivalent d'aniline et de 1 équivalent de cyanogène : la production d'acide cyanhydrique est due à une réaction entièrement différente.

Propriétés de la cyaniline. — La cyaniline, telle qu'on l'obtient par des cristallisations répétées dans l'alcool, se présente sous forme de petites lames cristallines minces, douées d'un éclat argentin particulier. Ce corps est complétement incolore, inodore et insipide. Le peu de solubilité de cette matière empêche la formation de gros cristaux bien déterminés. L'éther, l'esprit-de-bois, le sulfure de carbone, le benzoïle, les huiles grasses ou essentielles ne dissolvent pas mieux la cyaniline que ne le fait l'alcool : ce corps est d'ailleurs complétement insoluble dans l'eau.

La nouvelle base ne se volatilise pas sans se décomposer. A une température de 210 à 220 degrés centigrades (442 à 450 degrés Fahrenheit), elle fond en une huile jaune qui, en se refroidissant, se solidifie et prend une apparence cristalline. Cette masse fondue est plus pesante que l'eau, tandis que, au contraire, les cristaux flottent à sa surface. Si l'on chauffe la base à quelques degrés au-dessus de son point de fusion, elle se détruit complétement : la masse devient brune et se charbonne, en dégageant de l'aniline et du cyanhydrate d'ammoniaque dont les vapeurs entraînent mécaniquement quelques cristaux très-ténus de cyaniline qui échappent ainsi à la décomposition. La base ne peut se volatiliser à l'aide de la vapeur d'eau : ses solutions sont tout à fait neutres.

La cyaniline ne possède pas les réactions particulières à l'aniline, et, dans une certaine limite, aux composés du chlore et du brome. La dissolution de cette base ne colore pas le bois de sapin en jaune ; l'hypochlorite de chaux et une solution étendue d'acide chromique sont également sans action sur elle.

Composés de la cyaniline. — On n'arrive qu'avec quelques

difficultés à la préparation des sels de cyaniline. Dissoute dans les acides, cette base éprouve bientôt une sorte de transformation, son cyanogène se transportant d'une manière particulière sur les élements de l'eau, pendant que l'aniline se reproduit. Pour éviter cette décomposition, il faut, autant que possible, obtenir les sels sous forme solide : c'est aussi pour cette raison que ceux de ces sels qui sont peu solubles sont préparés plus aisément.

La constitution des sels de cyaniline est analogue à celle des sels d'aniline. Ces composés sont réellement des sels d'aniline associés aux éléments du cyanogène. C'est cependant, en vain, que j'ai cherché à obtenir un sel de cyaniline, en faisant passer un courant de cyanogène à travers une dissolution du sel d'aniline. L'azotate d'aniline ainsi traité ne semble pas changer de nature; l'hydrochlorate donne naissance à un produit nouveau dont je parlerai ailleurs.

Chlorhydrate de cyaniline. — La nouvelle base est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré : elle se dissout cependant immédiatement dans l'acide étendu; mais il est impossible d'extraire le chlorhydrate de cette dissolution par l'évaporation. Les cristaux qui se déposent par la concentration ne sont pas un composé de cyaniline; c'est, en général, un mélange de divers produits de décomposition contenant des traces de cyaniline, si la dissolution n'était pas trop étendue, et parmi lesquelles on rencontre invariablement une matière douée d'une odeur très-remarquable, et qui se présente si souvent pendant les diverses métamorphoses de l'aniline, qu'elle ne peut guère avoir échappé à l'attention de ceux qui ont travaillé sur cette base.

Le chlorhydrate peut cependant être préparé facilement de la manière suivante : La cyaniline est dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu bouillant; la dissolution jaune est filtrée, et mêlée, tandis qu'elle est encore chaude, avec un volume égal d'acide chlorhydrique fumant : la liqueur

perd alors sa coloration, et dépose, quelques minutes après, une grande quantité de cristaux qui, lavés deux ou trois fois avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'éther, donnent de l'hydrochlorate de cyaniline très-pur. Ce sel est extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool : on peut le faire recristalliser de ces liquides, mais avec une perte considérable. La dissolution aqueuse se distingue par un goût agréable. Il est si complétement précipité par l'acide chlorhydrique fumant, que la liqueur filtrée ne précipite plus rien par la potasse. Lorsqu'on mêle une dissolution de ce sel avec une dissolution d'aniline, la cyaniline est mise en liberté; ce qui prouve bien que les propriétés basiques de ce corps sont affaiblies par la présence du cyanogène. Le chlorhydrate de cyaniline parfaitement sec peut être conservé sans altération : humide, il éprouve une décomposition graduelle; il devient insoluble dans l'eau, et ne tarde pas à être converti en un produit différent.

L'analyse de ce sel a donné les résultats suivants :

I. 0gr,3043 de ce sel brûlés avec le chromate de plomb ont donné 0,6028 d'acide carbonique et 0,1495 d'eau.

II. 0gr,1398 de ce sel brûlés avec le chromate de plomb ont donné 0,1274 de chlorure d'argent.

III. 0gr,3605 de ce sel, d'une deuxième préparation, ont donné 0,3340 de chlorure d'argent.

IV. 0gr,3005 de ce sel, d'une troisième préparation, ont donné 0,2787 de chlorure d'argent.

V. 0gr,2687 du même produit ont donné 0,2480 de chlorure d'argent.

Ces nombres donnent pour 100 :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone......	54,02	»	»	»	»
Hydrogène....	5,45	»	»	»	»
Chlore........	»	22,53	22,91	22,93	22,82

La formule

$$Cy\,C_{12}\,H_7\,Az,\ H\,Cl$$

exige les nombres suivants :

	Théorie.		Moyenne d'expér.
14 équiv. de carbone..........	84,0	54,01	54,02
8 équiv. d'hydrogène	8,0	5,14	5,45
2 équiv. d'azote.............	28,0	18,03	»
1 équiv. de chlore...........	35,5	22,82	22,32
1 éq. de chlorhydr. de cyaniline	155,5	100,00	

Bromhydrate de cyaniline. — Tout ce que j'ai dit sur la préparation et les propriétés du chlorhydrate de cyaniline peut être répété pour le bromhydrate. Par l'addition de l'acide concentré il cristallise, et même mieux que le chlorhydrate. Une détermination du carbone et une estimation du brome ont donné les nombres suivants :

I. $0^{gr},3450$ du sel brûlés avec le chromate de plomb ont donné 0,5355 d'acide carbonique et 0,1260 d'eau.

II. $0^{gr},3448$ du sel brûlés avec le chromate de plomb ont donné 0,3220 de bromure d'argent.

La composition en centièmes est donc :

	I.	II.
Carbone.........	42,33	»
Hydrogène.......	4,00	»
Brome...........	»	39,25

La formule

$$Cy\,C_{12}\,H_7\,Az,\ H\,Br$$

exige les nombres suivants :

	Théorie.		Nombr. expér.
14 équiv. de carbone.........	84,00	42,35	
8 équiv. d'hydrogène.......	8,00	4,03	4,05
2 équiv. d'azote............	28,00	14,14	»
1 équiv. de brome..........	78,26	39,48	39,21
1 éq. de bromhydr. de cyaniline	198,26	100,00	

Iodhydrate de cyaniline. — Ce sel a les plus grandes analogies avec les deux précédents. Il se décompose cependant plus rapidement qu'eux au contact de l'air, l'iode se séparant.

De tous les composés de la cyaniline et des acides oxygénés, le seul que j'aie obtenu dans un état permettant l'analyse est le nitrate; le sulfate et l'oxalate sont tous deux fort solubles; leurs dissolutions, lorsqu'on les examine, se décomposent comme le chlorhydrate.

Azotate de cyaniline. — La base se dissout aisément dans l'acide nitrique étendu et bouillant; par le refroidissement, le nitrate cristallise en longues aiguilles blanches que l'on peut faire cristalliser par l'eau bouillante sans décomposition. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, et encore moins dans l'alcool et l'éther. Il contient équivalent pour équivalent de cyaniline et d'acide nitrique hydraté. Par la combustion, au moyen de l'oxyde de cuivre, on obtient les résultats suivants :

I. 0gr,3244 du sel ont donné 0,5504 d'acide carbonique et 0,1415 d'eau.

II. 0gr,5292 du sel ont donné 0,9019 d'acide carbonique et 0,2131 d'eau.

Ces nombres, rapportés à 100, donnent :

	I.	II.
Carbone.........	46,27	46,48
Hydrogène......	4,80	4,47

ce qui produit pour formule :

$$Cy, C_{12} H_7 Az, H Az O_6,$$

ainsi qu'une dernière comparaison des nombres d'expériences et des nombres théoriques le fera voir :

		Théorie.		Moyenne d'expér.
14 équiv. de carbone.....	34	46,15		46,37
8 équiv. d'hydrogène....	8	4,39		4,63
3 équiv. d'azote........	42	23,07		
6 équiv. d'oxygène......	48	26,39		
1 éq. d'azotate de cyaniline.	182	100,00		

L'azotate de cyaniline forme un beau sel double avec l'azotate d'argent.

Composé platiné de la cyaniline. — Une dissolution étendue de chlorhydrate de cyaniline ne donne pas de précipité par le bichlorure de platine; cependant en mêlant une dissolution bouillante de la base dans l'acide chlorhydrique avec une solution concentrée de bichlorure de platine, le sel double cristallise par le refroidissement en aiguilles d'un beau jaune orangé, qui deviennent très-pures par des lavages à l'éther.

Pour les déterminations suivantes, on a employé des portions de ce sel préparées à plusieurs reprises:

I. $0^{gr},3488$ de ce sel brûlés avec le chromate de plomb ont donné 0,3315 d'acide carbonique et 0,0758 d'eau.

II. $0^{gr},3386$ de ce sel brûlés avec le chromate de plomb ont donné 0,3220 d'acide carbonique et 0,0790 d'eau.

III. $0^{gr},4750$ de la même substance ont donné 0,1436 de platine.

IV. $0^{gr},1125$ de la même substance ont donné 0,0340 de platine.

V. $0^{gr},1540$ de la même substance ont donné 0,0470 de platine.

La composition, pour 100, est:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone.....	25,93	25,93	»	»	»
Hydrogène....	2,41	2,59	»	»	»
Platine.......	»	»	30,23	30,22	30,51

La formule

$$Cy, C_{12}H_7Az, HCl, PtCl_2$$

exige la composition suivante :

	Théorie.		Moy. d'expér.
14 équiv. de carbone........	84,00	25,83	25,93
8 équiv. d'hydrogène......	8,00	2,46	2,50
2 équiv. d'azote,..........	28,00	8,61	»
3 équiv. de chlore.........	106,50	32,76	»
1 équiv. de platine.........	98,68	30,34	30,32
1 équiv. de chlorure de platine et de cyaniline...........	325,18	100,00	

La solution de ce sel double se décompose aussi facilement que les sels simples de cyaniline. Il est arrivé plus d'une fois que, la dissolution n'étant pas assez concentrée, il ne se déposait aucun cristal par le refroidissement. Lorsque l'on évapore doucement, il arrive un moment où la liqueur devient trouble à cause de la précipitation d'un nouveau sel en petits cristaux ; ce sel a été reconnu pour être le sel double de platine et d'aniline. Par une concentration plus forte, on fait apparaître des octaèdres brillants de chlorhydrate d'ammoniaque. Dans la plupart des cas, on obtient un mélange des deux sels avec divers produits de décomposition. Je ne suis parvenu qu'une fois à atteindre le point juste de concentration où le sel d'aniline se forme seul. Un échantillon, purifié par un lavage à l'éther, a donné à l'analyse les résultats suivants :

$0^{gr},2305$ de sel de platine donnent 0,0760 ou 32,97 pour 100 de platine.

Le composé double de platine et d'aniline contient 32,98 de platine pour 100. Dans plusieurs autres cas, les résultats obtenus indiquaient un mélange d'aniline et d'ammoniaque.

Composé double d'or et de cyaniline. — Ce sel s'obtient sous forme d'un précipité jaune par l'addition d'une solution concentrée de trichlorure d'or à une dissolution alcoolique ou chlorhydrique de cyaniline. Dans ce dernier cas, il ne faut pas que la dissolution contienne une trop forte quantité d'acide libre.

L'analyse du précipité, lavé avec de l'eau et desséché à 100 degrés centigrades, donne les résultats suivants :

$0^{gr},2423$ du sel d'or donnent 0,1040, ou 42,92 d'or pour 100.

La formule

$$Cy, C_{12}H_7Az, HCl, AuCl_3$$

correspond aux valeurs suivantes :

	Théorie.		Expérience.
1 éq. de chlorhydrate de cyanil.	155,50	33,92	»
3 équiv. de chlore.	106,50	23,21	»
1 équiv. d'or.	196,66	42,87	42,92
1 équiv. du sel d'or.	458,66	100,00	

Le sel d'or et de cyaniline se distingue par sa solubilité dans l'éther, propriété qui caractérise en général les sels d'or que j'ai étudiés depuis peu. La solution éthérée cristallise par évaporation ; mais, dans la plupart des cas, les cristaux contiennent un mélange des sels d'or de cyaniline et d'aniline : en outre, la solution contient d'autres produits de décomposition. Si le précipité est dissous dans l'éther, pendant qu'il est encore humide, le sel est entièrement décomposé : les cristaux qui se déposent ne contiennent absolument que le sel d'aniline, qui n'est pas soluble dans l'éther.

L'analyse de ces cristaux donne : $0^{gr},2345$ de sel d'or, 0,1080 ou 45,28 pour 100. Théoriquement, on devrait trouver 45,45 d'or pour 100 dans le sel double d'or et d'aniline.

Le tableau suivant présente les résultats de l'analyse des composés :

Cyaniline.	$Cy C_{12}H_7Az$;
Chlorhydrate de cyaniline.	$Cy C_{12}H_7Az, HCl$;
Bromhydrate de cyaniline.	$Cy C_{12}H_7Az, BrH$;
Nitrate de cyaniline.	$Cy C_{12}H_7Az, HAzO_6$;
Sel de platine.	$Cy C_{12}H_7Az, HCl, PtCl_2$;
Sel d'or.	$Cy C_{12}H_7Az, HCl, AuCl_3$.

J'ai été curieux d'examiner de quelle manière les autres bases se comporteraient vis-à-vis du cyanogène. Mon attention se dirigea principalement sur l'ammoniaque, que les chimistes considèrent habituellement comme le type des bases organiques. Je n'ai jamais pu obtenir de composés ammoniacaux analogues à la cyaniline, quoique j'aie soumis les deux corps à toutes les influences imaginables, et que je les aie même mis en contact à l'état anhydre.

La toluidine et la cumidine ont été naturellement l'objet des expériences suivantes, qui, comme on pouvait s'y attendre, ont été couronnées de plus de succès.

Cyanotoluidine. — En traitant une dissolution alcoolique de toluidine (1) par un courant de cyanogène, les mêmes phénomènes que l'on a observés sur l'aniline se présentent. Après quelques heures, la solution rouge dépose une masse cristalline dont on peut extraire la cyanotoluidine par le moyen de l'acide chlorhydrique étendu. La potasse précipite de la dissolution une poudre blanche, qui, reprise par l'alcool, cristallise en petites plaques irisées ressemblant, sous tous les rapports, à la cyaniline. Cette nouvelle matière est cependant encore moins soluble dans l'alcool et dans l'éther. Je me suis contenté d'établir simplement l'existence de ce composé, qui a évidemment pour formule

$$C_{16}H_9Az_2 = Cy, C_{14}H_9Az.$$

Cyanocumidine. — Le composé analogue à la cyaniline est encore plus aisé à obtenir au moyen de la cumidine, cette base récemment étudiée par M. Nicholson (2).

---

(1) Le toluol qui a servi pour la préparation de la toluidine a été extrait de l'huile du gaz de l'éclairage obtenu de la houille, qui d'après les recherches récentes de M. Charles Mansfield, en contient des quantités considérables.

(2) *Quaterly Journal of the Chemical Society*, tome I, page *i*.

Une dissolution alcoolique de ce corps, saturé par le cyanogène, dépose, après un temps assez court, de longues aiguilles des deux bases réunies. On purifie aisément ce corps par des cristallisations répétées dans l'alcool bouillant, dans lequel il est plus soluble que la cyaniline; à ce point, que l'eau précipite abondamment une solution alcoolique froide, tandis que celle de cyaniline devient à peine trouble.

L'analyse de cette substance donne pour résultats :

$0^{gr},1308$ de cyanocumidine ont donné 0,3565 d'acide carbonique et 0,0980 d'eau.

Ce qui conduit exactement à la formule

$$C_{20} H_{13} Az_2 = Cy, C_{18} H_{13} Az,$$

comme on peut le voir par le tableau suivant :

	Théorie.		Expérience.
20 équiv. de carbone.......	120	74,58	74,33
13 équiv. d'hydrogène......	13	8,07	8,32
2 équiv. d'azote..........	28	17,40	17,35
1 équiv. de cyanocumidine.	161	100,00	100,00

J'ai également traité la nicotine et la leucoline par le cyanogène. Ces deux bases, quoique ayant de grands points de ressemblance avec l'aniline, semblent toutefois appartenir à une classe d'alcaloïdes tout à fait distincte. J'ai vainement tenté d'obtenir, avec la nicotine et la leucoline, les composés correspondants à ceux que j'ai obtenus en grand nombre par divers procédés de l'aniline, et dont j'ai reproduit les analogues avec facilité au moyen de la cumidine et de la toluidine. Le cyanogène n'agit pas sur ces bases comme sur l'aniline : les solutions alcooliques deviennent brunes, mais jamais elles ne déposent ni cristaux ni précipités basiques. Je n'ai pas analysé quantitativement ces changements.

La formation des bases décrites dans les pages précédentes présente un des premiers exemples de l'association d'un alcali organique avec un autre composé, dont la présence n'altère pas la capacité de saturation. L'existence de pareils composés pouvait être prévue; il n'y avait pas de raison pour qu'un mode de combinaison assez fréquent parmi les acides n'existât pas parmi les bases. Depuis que M. Liebig (1) a démontré la constitution de l'acide formobenzoïque, que d'après sa formation et sa décomposition il a reconnu être de l'acide formique associé à l'huile d'amandes amères, jusqu'au moment présent, où, entre les mains de M. Dessaignes (2), nous avons vu l'acide hippurique se séparer en acide benzoïque et en glycocolle, un si grand nombre d'acides organiques doubles ont été découverts, que cette classe de corps peut être actuellement rangée parmi celles qui ont été le mieux étudiées.

Il existe certainement une variété semblable de bases organiques composées, et tout porte à croire que les progrès de la science ajouteront bientôt quelque corps au groupe que nous en connaissons déjà. Je rappellerai ici que quelques recherches sur l'action du chlorure et du bromure de cyanogène sur l'aniline, ont mis au jour une nouvelle série de magnifiques alcaloïdes qui appartiennent évidemment à la même classe. Dans ces substances, l'atome basique de l'aniline ne s'associe pas seulement au cyanogène comme dans la cyaniline, mais même avec des composés très-compliqués, de sorte que l'importance du corps ajouté dépasse de beaucoup celle de l'aniline.

La recherche précédente m'amène à une remarque que je présenterai ici. Sans entrer dans la discussion si souvent entamée sur la composition des alcaloïdes organiques au moyen de l'ammoniaque ou de l'amidogène, je ne puis

(1) *Annales de Liebig*, tome X, page 1.

(2) *Annales de Liebig*, tome LIX, page 149.

m'empêcher de montrer l'influence que la formation de ces nouvelles bases du cyanogène exercera sur quelques idées émises depuis peu sur la constitution générale des bases organiques, d'autant que ces vues semblent ressortir, en partie du moins, de mes propres recherches.

Nos connaissances sur la relation entre la quantité d'azote dans les bases organiques, et leur capacité de saturation, émanant des dernières expériences de M. Liebig sur ce sujet, perdent toute signification par la découverte d'alcaloïdes contenant plus de 1 équivalent d'azote. Les recherches subséquentes de M. Liebig, c'est-à-dire ses travaux sur la mélamine, l'améline et l'amélide (1), ne laissent aucun doute sur cette question; et, jusqu'à présent, la classe des bases analogues a été considérablement augmentée. Il est cependant fort probable qu'il existe une relation entre la quantité d'azote contenue dans la base et sa capacité de saturation, et les chimistes commencent à assigner à l'azote deux formes différentes dans ces bases.

Dans presque tous les cas, cette partie de l'élément auquel on rapporte les propriétés basiques était supposée être sous forme d'amidogène d'ammoniaque ou d'oxyde d'ammonium, et la vérité, quant aux autres parties, était encore moins soupçonnée. L'urée, par exemple, était considérée, par quelques chimistes, comme un cyanate insolite d'oxyde d'ammonium; par les autres, comme un composé d'ammoniaque et d'un oxyde azoté, oxyde d'urénium.

La *nitralinine*, que j'ai décrite conjointement avec le docteur Muspratt, contient 2 équivalents d'azote; et, dans ce cas, il n'y a pas de doute possible sur la différence de forme qu'affectent ces deux équivalents. Indépendamment de vues particulières sur la composition de l'aniline, il est évident que la moitié de l'azote qui entre dans la formation de la nitraniline y est sous forme d'oxyde, d'acide azo-

(1) *Annales de Liebig*, tome XVIII, page 319.

teux ou d'acide hypoazotique, tandis que l'autre moitié fait partie de la composition primitive de l'aniline. Basé sur la composition de la nitraniline, M. Fresenius (1) a établi un aperçu général sur les bases organiques; il considère tous les alcaloïdes qui contiennent plus de 1 équivalent d'azote, comme ayant la même constitution que la nitraniline. Il les regarde comme des bases primitives, dans lesquelles un ou plusieurs équivalents d'hydrogène sont remplacés par une quantité équivalente d'un oxyde d'azote. Il est évident que cette manière de considérer les choses est complétement arbitraire : ce qui peut nous autoriser à regarder une partie de l'azote dans une certaine classe de composés, comme existant sous cette forme particulière, ce qui n'a jamais été observé dans les matières végétales. Parmi toutes les bases artificielles, aucune ne diffère plus des alcalis naturels par la plupart de ses propriétés physiques, que le groupe auquel appartient la nitraniline. La préparation de la cyaniline prouve clairement que l'azote additionnel y existe juste dans la proportion, et probablement sous la forme de cyanogène. M. Fresenius considère la strychnine, par exemple, comme un alcaloïde contenant de l'acide hypoazotique, et il est aussi proche de la vérité que les chimistes qui la considèrent comme un composé du cyanogène. Parmi les formules

$$C_{44}\,H_{23}\,Az_2\,O_4\,,$$

$$C_{44}\left\{\begin{matrix}H_{22}\\ Az\,O_4\end{matrix}\right\}Az,$$

$$C_{42}\,H_{23}\,Az\,O_4\,,\;C_2\,Az,$$

la première est entièrement préférable, parce qu'elle exclut toute manière particulière de considérer la constitution de ce corps, chose sur laquelle nous n'avons aucune notion.

Dans une classe de composés aussi nombreux que les

---

(1) *Annales de Liebig*, tome LVIII, page 312.

bases organiques, on doit certainement s'attendre à une variété plus grande que celle qu'admet la théorie de mon ami le docteur Fresenius. Peut-être, une partie de ces bases naturelles contient des oxydes d'azote, peut-être d'autres sont des composés du cyanogène. Il y a encore une foule de modes de constitution qui peuvent se présenter, et qui ont autant de chances de probabilité. La forme sous laquelle l'azote entre dans la composition d'un alcaloïde sera connue seulement par une étude attentive des produits de la décomposition : la présence du cyanogène dans la cyaniline est évidente, d'après son mode de formation; mais à peine cette base eût-elle été extraite d'une plante, que la décomposition dont j'ai à peine parlé dans ce Mémoire l'aurait fait reconnaître pour un composé du cyanogène.

Une recherche détaillée des métamorphoses des bases naturelles est grandement empêchée par le prix élevé de ces matières; mais il n'est pas, dans la chimie organique, de champ dont la culture promette une plus riche moisson. Le succès qui a couronné le peu d'expériences que l'on a faites jusqu'à présent dans cette direction, la production de la leucoline au moyen des bases de l'écorce du quina; la décomposition de la piperine en aniline et en un acide organique ne contenant pas d'azote, peuvent tout faire espérer.

NOTICE ET ANALYSES

Sur un hydrosilicate de zircone cristallisé, trouvé dans le département de la Haute-Vienne.

Par M. A. DAMOUR.

Cette substance minérale a été observée et recueillie pour la première fois dans les pegmatites de la carrière de la Villatte, près Chanteloube (Haute-Vienne), par M. Al-

luaud aîné, qui a bien voulu m'en adresser plusieurs échantillons pour en faire l'examen. Elle se montre en plaques de couleur brun cannelle engagées entre des lames cristallines d'un minerai tantalifère dont j'ai déjà signalé la présence dans ce même gisement. L'épaisseur de ces plaques excède rarement 3 à 4 millimètres. On remarque à leur surface quelques parties cristallines dont les angles et les arêtes sont presque toujours émoussés. J'ai pu cependant me procurer un fragment cristallisé assez net sur lequel M. Descloizeaux a obtenu quelques mesures précises qu'il s'est réservé d'exposer plus loin.

Voici les principaux caractères que j'ai observés sur ce minéral :

Sa forme primitive est le prisme droit à base carrée.

Vu en masse ou réduit en poudre, sa couleur est le brun-rougeâtre, ou brun cannelle.

Il raye le verre et même le feldspath.

Sa densité, prise à la température de 11 degrés centigrades sur de petits fragments, a été trouvée égale à 4,047.

Il est infusible à la flamme du chalumeau.

Chauffé dans le tube, il laisse dégager un peu d'eau.

Réduit en poudre, il se dissout dans le borax avec lenteur. A l'état de fragment il se décolore et s'émousse dans le verre de borax; mais il exige un laps de temps considérable pour s'y dissoudre complétement.

Le sel de phosphore ne le dissout pas. Les acides nitrique et chlorhydrique sont sans action sur lui.

Réduit en poudre fine, il est attaqué par l'acide sulfurique concentré et bouillant. Cet effet n'a lieu qu'autant que le minéral n'a pas été calciné.

Un essai qualitatif m'avait permis de reconnaître que cette matière était composée de silice, de zircone, d'eau et d'une petite quantité d'oxyde de fer; pour en faire l'analyse, j'ai employé le procédé suivant :

Le minéral réduit en poudre très-fine et séché à la température de 100 degrés, a été chauffé au rouge-blanc dans

un creuset de platine; la perte qu'il a subie par suite de cette calcination a servi à évaluer la proportion d'eau dégagée.

La matière ainsi calcinée a été attaquée, dans le même creuset, par le carbonate de soude. La masse fondue a été traitée par l'eau chaude, qui a dissous la majeure partie du sel alcalin; il est resté au fond du vase un dépôt brun cannelle, pesant et grenu. La liqueur alcaline séparée de ce dépôt ayant été sursaturée d'acide chlorhydrique, évaporée à siccité, etc., a fourni une petite quantité de silice.

Le dépôt brun cannelle constituait alors un silicate de zircone et de soude. Mis en contact avec l'acide chlorhydrique, il s'est laissé attaquer rapidement et s'est réduit en gelée. La masse gélatineuse a été dissoute dans une suffisante quantité d'eau et d'acide chlorhydrique, et la dissolution évaporée à siccité. Le résidu sec a été repris par l'acide sulfurique dilué. On a évaporé de nouveau pour chasser l'excès d'acide sulfurique, puis on a ajouté une grande quantité d'eau chaude. Le sel zirconique s'est dissous, et il s'est déposé de la silice pure qui a été recueillie sur un filtre et réunie à celle qu'on avait précédemment obtenue

La liqueur séparée de la silice a été sursaturée d'ammoniaque; on a ainsi obtenu un abondant précipité gélatineux, de couleur blanc-jaunâtre, qu'on a recueilli sur un filtre et lavé avec soin.

La liqueur séparée de ce précipité renfermait, outre les sels ammoniacaux, du sulfate de soude provenant de l'alcali employé pour attaquer le minéral, et qui s'y était partiellement combiné; on a pu y déterminer également une faible quantité de chaux et d'oxyde de manganèse.

Le dépôt gélatineux recueilli sur le filtre était formé de zircone mêlée d'oxyde ferrique. Ces deux bases ont été dissoutes ensemble dans l'acide oxalique. La liqueur acide a été versée lentement dans une dissolution concentrée de

carbonate ammoniacal : aucun dépôt ne s'est formé. Quelques gouttes de sulfhydrate ammonique ont précipité le fer à l'état de sulfure. Ce sulfure a été recueilli sur un filtre, puis attaqué par l'eau régale. La dissolution ferrique a été saturée d'ammoniaque pour précipiter et doser l'oxyde ferrique.

La liqueur séparée du sulfure de fer a été évaporée à siccité et le résidu sec chauffé au rouge au contact de l'air. Les sels ammoniques se sont volatilisés, et il n'est resté qu'une terre blanche offrant les caractères de la zircone. Voici, du reste, quelques observations que j'ai pu faire sur les propriétés de cette terre :

Après avoir été calcinée, elle est insoluble dans les acides nitrique et chlorhydrique; elle se dissout dans l'acide sulfurique chauffé à 300 degrés. La dissolution sulfurique, évaporée à siccité, donne un résidu salin qui se redissout aisément dans l'eau chaude.

L'alcool absolu, versé en excès dans la dissolution aqueuse et concentrée de sulfate de zircone, produit un précipité grenu et blanc de neige. La liqueur alcoolique retient une quantité notable de zircone à l'état de sulfate acide. Le précipité blanc, mis en contact avec l'eau, se décompose; il se forme un sulfate acide de zircone soluble, et il se dépose un sous-sulfate insoluble.

La dissolution aqueuse de sulfate de zircone donne, avec l'iodure de potassium mis en excès, un précipité blanc. La liqueur surnageante retient encore de la zircone.

Le cyanure ferrosopotassique, versé dans la dissolution aqueuse de sulfate de zircone, y produit un précipité blanc.

Le sulfate de potasse, mis en excès dans la dissolution concentrée de sulfate de zircone, y produit un dépôt floconneux qui se redissout en grande partie dans l'eau froide ou chaude. Une portion de ce dépôt reste à l'état de sous-sel très-peu soluble.

La potasse ou l'ammoniaque, versée dans la dissolution

de sulfate zirconique, y détermine un abondant précipité gélatineux d'hydrate de zircone insoluble même dans un grand excès de ces alcalis.

L'hydrate de zircone se dissout très-aisément dans les acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique et oxalique; il se dissout aussi, mais avec lenteur, dans l'acide acétique.

L'hydrate de zircone, séché et exposé à la température du rouge naissant, produit le phénomène d'incandescence particulier à certains oxydes, tels que l'oxyde chromique, l'oxyde stannique, etc., et devient insoluble dans les acides chlorhydrique et nitrique.

Le chlorhydrate acide de zircone donne, par l'évaporation lente, des aiguilles cristallines qui se conservent tant que l'acide est en excès. Si l'on chasse l'excès d'acide à une température de 60 degrés, il se forme une masse gommeuse soluble dans l'eau et dans l'alcool. En ajoutant à la dissolution alcoolique quelques gouttes d'acide sulfurique, il se forme immédiatement un précipité blanc de sulfate de zircone.

L'iodure de potassium ne produit pas de précipité dans la dissolution aqueuse de chlorure zirconique.

Le cyanure de potassium et le cyanure ferrosopotassique y déterminent un précipité blanc.

L'acide oxalique fait naître un précipité blanc dans la dissolution aqueuse de chlorure zirconique; ce précipité se redissout aisément dans un excès d'acide oxalique.

Chauffé au contact de l'air, à la température du rouge naissant, le chlorure zirconique est complétement décomposé. L'acide se dégage et il reste de la zircone pure.

Si l'on verse, goutte à goutte, dans une dissolution concentrée de carbonate ammoniacal un sel zirconique dissous dans l'eau, il ne se forme pas de précipité tant que la liqueur reste froide; par l'effet de l'ébullition, la zircone se dépose en flocons abondants.

Deux analyses du minéral que j'ai décrit ci-dessus m'ont donné pour résultats :

Première analyse, sur 0^{gr},9270.

		En 10000es.	Oxygène.	Rapports.
Silice	0,2895	0,3123	0,1622	6
Zircone	0,5720	0,6170	0,1623	6
Eau	0,0305	0,0329	0,0292	1
Oxyde ferrique	0,0270	0,0291		
Chaux et oxyde de manganèse	Traces.	»		
	0,9190	0,9913		

Seconde analyse, sur 3^{gr},5750.

		En 10000es.	Oxygène.	Rapports.
Silice	1,1035	0,3087	0,1604	6
Zircone	2,1870	0,6117	0,1609	6
Eau	0,1105	0,0309	0,0275	1
Oxyde ferrique	0,1315	0,0367		
Chaux	0,0030	0,0008		
Oxyde de manganèse	0,0050	0,0014		
	3,5405	0,9902		

Cette composition est identique à celle d'un minéral de Hitteroë, en Norwége, que M. Scheerer a décrit sous le nom de *malakon,* et dont l'analyse lui a donné pour résultats :

Silice	0,3131
Zircone	0,6340
Eau	0,0303
Oxyde de fer	0,0041
Yttria	0,0034
Chaux	0,0039
Magnésie	0,0011
	0,9899

M. Scheerer ayant observé que cette substance acquiert, par l'effet de la calcination, une plus grande densité et de-

vient inattaquable par l'acide sulfurique, a jugé que la zircone qu'elle renferme se trouve à un état moléculaire différent de celui que cette terre affecte dans le zircon. Il considère comme accidentelle la proportion d'eau contenue dans le minéral, et propose en conséquence de le représenter par la formule

$$\overset{..}{\bar{Zr}}_a \overset{...}{Si},$$

la formule du zircon étant

$$\overset{..}{\bar{Zr}}_b \overset{...}{Si}.$$

Sans contester l'opinion de M. Scheerer sur les différents états moléculaires que peut prendre la zircone, je dois faire observer cependant qu'il est difficile de négliger, dans l'analyse, une proportion de 3 pour 100 d'eau qui se représente constamment sur des échantillons trouvés dans deux gisements si éloignés l'un de l'autre.

Les propriétés du minéral de Hitteroë et de Chanteloube ont d'ailleurs beaucoup d'analogie avec celles d'un grand nombre de silicates hydratés. On sait, en effet, que la plupart de ces composés perdent, par suite de la calcination, la propriété de se dissoudre dans les acides et prennent une plus grande densité. Je crois donc que la composition de ce minéral serait mieux représentée par la formule

$$2\,\overset{..}{\bar{Zr}}\,\overset{..}{Si} + \dot{\bar{H}}.$$

L'identité complète du minéral d'Hitteroë et de celui de Chanteloube étant bien reconnue, les minéralogistes jugeront sans doute convenable de les réunir sous un même nom et de conserver celui de *malakon* donné par M. Scheerer.

NOTE SUR LA FORME CRISTALLINE DU MALAKON ;

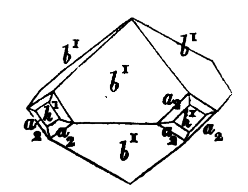
PAR M. DESCLOIZEAUX.

M. Scheerer, dans le tome LXII, page 429, des *Annales de Poggendorff*, a décrit les cristaux de malakon, comme offrant une forme extérieure très-voisine de celle du zircon. La figure qui accompagne son Mémoire représente, en effet, un prisme octogonal composé de deux prismes carrés, dont l'un très-dominant, surmonté d'un octaèdre à base carrée.

On sait qu'on rencontre fréquemment une forme semblable dans le zircon.

M. Damour m'ayant confié un très-petit cristal extrait d'une masse cristalline à laquelle il avait reconnu la composition du malakon de M. Scheerer, son examen m'a fait voir que ce cristal rentre aussi complétement dans une des formes habituelles du zircon. Seulement, la combinaison de faces qu'il pr[illegible]nte, diffère de celle qu'a décrite M. Scheerer ; la figure [illegible]s montre, en effet, que le cristal de Chanteloube n'offre [illegible] seul prisme carré h^1, le rapprochement des deux s[illegible]mets ayant fait disparaître le prisme primitif m ; mais il possède, de plus que les cristaux de M. Scheerer, la modification a_2 assez commune dans le zircon, surtout dans la variété de Friedrichswœrn.

Les faces du petit cristal que j'ai examiné, sont suffisamment miroitantes pour se prêter à l'usage du goniomètre de réflexion : cependant les plans dont le signe cristallographique est b^1 sont rugueux, et la mesure de leur incidence ne peut être prise avec une grande exactitude ; les faces a_2 sont un peu plus nettes, ainsi que les faces h^1.



Malgré l'incertitude qu'apporte ce défaut de poli dans la détermination des dimensions de la forme primitive, je pense, avec M. Scheerer, que les incidences du malakon diffèrent assez notablement de celles du zircon, pour qu'on ne doive pas rapporter les deux minéraux à un noyau complétement identique.

D'après la moyenne des observations que j'ai pu faire sur le cristal de Chanteloube, je proposerai de faire dériver le malakon d'un prisme droit à base carrée, dans lequel le rapport entre un côté de la base et la hauteur serait celui des nombres 1000 : 871.

Le tableau suivant contient les incidences observées, et celles que l'on obtient en partant des données précédentes, et de l'inclinaison des faces b^1 :

		Angles observés.	Angles calculés.
b^1 sur b^1 adjacents	=	124°40′	
b^1 sur b^1 à la base	=	83 30 environ	82° 5′26″
b^1 sur h^1	=	117.30	117.40. 0
b^1 sur a_2	=	150. 0	150. 6.56
h^1 sur a_2	=	148. 0	147.43. 4

M. Scheerer donne b^1 sur b^1 = 124° 57′.

Dans le zircon, les incidences des faces correspondantes à celles du malakon sont, d'après Phillips :

b^1 sur b^1	=	123°15′
b^1 sur h^1	=	118.12
b^1 sur a_2	=	150.12
h^1 sur a_2	=	147.50

Comme on le voit, sauf la première incidence contenue dans chacun des deux tableaux précédents, les autres ne présentent qu'une différence peu considérable.

RECHERCHES SUR LES HUILES ESSENTIELLES;

PAR M. CHARLES GERHARDT.

SIXIÈME MÉMOIRE.

J'ai fait connaître dans les précédents Mémoires mes résultats relatifs aux essences d'aunée, de cumin, de valériane et d'estragon; je vais exposer dans ce travail quelques recherches concernant l'essence de camomille et l'essence de rue.

Essence de camomille romaine.

L'essence de camomille romaine (*Anthemis nobilis*) est verdâtre et possède une odeur suave; elle commence à distiller vers 160 degrés, mais la température d'ébullition s'élève peu à peu à 180 degrés et même à 190 degrés, point où elle reste longtemps stationnaire; plus des deux tiers de l'essence passent à cette température. Vers la fin, la température s'élève jusque vers 210 degrés; cependant cette élévation est due à la présence d'une certaine quantité de matière résineuse, et n'est point occasionnée par une huile plus fixe qui resterait seule dans les dernières portions. Bien au contraire, on reconnaît, à l'aide de la potasse, que les premières et les dernières portions de la distillation de l'essence de camomille présentent les mêmes réactions, et se composent par conséquent des mêmes principes. Ceux-ci ont des points d'ébullition si rapprochés, qu'il est impossible de les séparer par la distillation.

Voici l'analyse de trois portions d'essence, recueillies entre 200 et 210 degrés:

I. $0^{gr},376$ de matière ont donné 1,042 d'acide carbonique et 0,358 d'eau.

II. $0^{gr},398$ de matière ont donné 1,118 d'acide carbonique et 0,382 d'eau.

III. $0^{gr},3585$ de matière ont donné 1,000 d'acide carbonique et 0,348 d'eau.

Ces résultats se traduisent ainsi en centièmes :

	I.	II.	III.
Carbone.....	75,57	76,61	76,00
Hydrogène...	10,57	10,66	10,78
Oxygène.....	13,86	12,73	13,22
	100,00	100,00	100,00

Cette composition semblerait exprimer celle d'un corps unique; mais j'ai reconnu plus tard que l'huile analysée avait une réaction fort acide, et se comportait comme les premières portions, en donnant par la potasse une certaine quantité d'hydrogène carboné.

On sait que la potasse s'emploie souvent avec avantage pour séparer les hydrogènes carbonés, contenus dans les essences, des huiles oxygénées avec lesquelles ils sont mêlés; c'est ainsi, par exemple, que j'ai pu extraire, à l'état de pureté, les hydrogènes carbonés des essences de cumin et de valériane. Les principes oxygénés qui font partie de ces essences s'acidifient en se fixant sur la potasse, et alors l'hydrogène carboné se dégage à l'état de pureté.

La potasse aqueuse n'agit pas sur l'essence de camomille. Si l'on chauffe légèrement cette essence avec de la potasse solide en poudre, le tout se prend en une masse gélatineuse, sans qu'il y ait aucun dégagement de gaz; l'eau ajoutée à la gelée en sépare l'essence non altérée. Il n'en est pas ainsi, si l'on chauffe davantage le produit gélatineux, ou bien si l'on chauffe l'essence de camomille avec une solution alcoolique de potasse.

Dans les deux cas, le principe oxygéné s'acidifie, et l'hydrogène carboné est mis en liberté.

Acide angélique.

Si l'on fait fondre l'essence avec un excès de potasse, la masse se boursouffle considérablement, par suite d'un dégagement d'hydrogène; en même temps il se condense un liquide, doué d'une odeur citronée fort agréable, et qui

consiste en un hydrogène carboné, sur lequel nous reviendrons tout à l'heure.

Le sel potassique, sursaturé par de l'acide sulfurique, émet des vapeurs âcres semblables à celles de l'acide benzoïque, et qui se condensent aisément sous la forme de belles aiguilles.

Celles-ci cristallisent aisément dans l'eau et sont très-fusibles. Elles fondent dans l'eau chaude, et la solution émet par l'ébullition des vapeurs âcres.

0gr,366 de l'acide fondu ont donné 0,801 d'acide carbonique et 0,263 d'eau.

Ces nombres représentent la composition de l'acide angélique, extrait par MM. Meyer et Zenner, de la racine d'angélique (1).

Ils donnent, en effet :

Carbone	59,7
Hydrogène	8,0
Oxygène	32,3
	100,0

La formule de l'acide angélique

$$C^5H^8O^2$$

exige :

C^5	60	60,0
H^8	8	8,0
O^2	32	32,0
	100	100,0

Ce même acide est cause de l'acidité de l'essence de camomille, et semble s'y former par une oxydation pure et simple du principe oxygéné.

Acide valérianique.

Lorsqu'on fait bouillir pendant quelques minutes l'essence de camomille avec une solution alcoolique de potasse,

(1) *Annalen der Chemie u. Pharmacie*, tome LV, page 317.

toute la partie oxygénée reste fixée sur cet agent, et l'alcool ne retient plus en dissolution que le même hydrogène carboné cité plus haut. On enlève celui-ci, ainsi que l'alcool, par la distillation, et quand le résidu est desséché, on le décompose par l'acide sulfurique. Celui-ci en sépare alors un acide huileux, qui possède l'odeur et toutes les propriétés de l'acide valérianique.

Voici deux expériences qui en établissent l'identité.

I. Une certaine quantité de l'acide huileux fut traitée par le carbonate de baryte; le sel de baryte soluble, ainsi obtenu, devint cristallin par une très-forte concentration. Évaporé et séché à 170 ou 180 degrés, il a été transformé en sulfate.

$1^{gr},115$ ont donné 0,773 de sulfate de baryte, c'est-à-dire, en centièmes, 40,5 de barium.

La formule du valérate de baryte exige :

C^5	60	
H^9	9	
Ba	68	40,3
O^3	32	
	169	

II. Une autre portion de l'acide fut saturée par l'ammoniaque et précipitée par le nitrate d'argent; on obtint un abondant précipité caillebotté qui devint cristallin par le repos au sein du liquide. On le lava à l'eau froide et on le sécha à 100 degrés.

$0^{gr},408$ ont donné 0,217 d'argent métallique, ou, en centièmes, 51,9 d'argent.

Or la formule du valérate d'argent exige :

C^5	60	
H^9	9	
Ag	108	51,7
O^2	32	
	209	

Il est à remarquer que l'acide valérianique, obtenu par la potasse alcoolique et l'essence de camomille, renferme ordinairement une certaine quantité d'acide angélique, préexistant dans l'essence brute ; aussi faut-il soumettre à une nouvelle rectification l'acide huileux séparé du sel de potasse, et avoir soin de faire bouillir à peine le liquide. De cette manière, l'acide angélique demeure dans le résidu et se concrète par le refroidissement sous forme de belles aiguilles.

Hydrogène carboné.

Nous avons vu que le traitement de l'essence par la potasse solide ou alcoolique met en liberté une huile sur laquelle cet agent est sans action. Pour avoir cette huile entièrement sèche, il faut la rectifier sur du potassium, car le chlorure de calcium s'y dissout en petite quantité, en produisant une combinaison cristalline que l'eau décompose.

Si l'on a employé de la potasse alcoolique pour saponifier l'essence de camomille, on ajoute de l'eau au mélange, de manière à en séparer l'huile en question, on sature le liquide de chlorure de calcium, et l'on décante l'huile avec une pipette.

Entièrement pure, cette huile a une odeur citronée fort agréable, comme le cymène de l'essence de cumin. Son point d'ébullition est aussi à 175 degrés ; cependant il n'y a point identité entre les deux huiles, comme l'indique l'analyse suivante :

I. $0^{gr},365$ de matière ont donné 1,175 d'acide carbonique et 0,393 d'eau.

Ces résultats donnent en centièmes :

Carbone.........	7,8
Hydrogène.......	11,8

L'huile présente donc la composition des camphènes ; en effet, la formule

$$C^{10}H^{16}$$

exige :

C^{10}..........	120	88,2
H^{16}..........	16	11,8
	136	100,0

Je me suis assuré, au surplus, que l'huile ne donne pas de combinaison copulée avec l'acide sulfurique fumant, tandis que le cymène produit avec facilité une semblable combinaison.

Composition du principe oxygéné.

Il est impossible, comme nous l'avons dit, d'extraire à l'état de pureté le principe oxygéné qui donne naissance, sous l'influence de la potasse, à l'acide angélique et à l'acide valérianique; lors même qu'on ne recueille que les dernières portions de la distillation de l'essence, elles renferment toujours de l'hydrogène carboné. Toutefois, les deux réactions effectuées par la potasse indiquent d'une manière positive la composition du principe oxygéné, ainsi que nous l'allons démontrer.

L'acide angélique et l'acide valérianique renferment le même carbone C^5; le premier acide contient H^2 de plus que l'autre. Or, dans la formation du valérate, la potasse se fixe directement sur l'essence sans dégagement de gaz, tandis que la formation de l'angélate est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène. D'après cela, le principe oxygéné de l'essence de camomille doit renfermer

$$C^5 H^8 O,$$

puisqu'on a :

Valérate potassique.. $C^5 H^8 O + O(HK) = C^5 H^9 O^2 (K)$;
Angélate potassique.. $C^5 H^8 O + O(HK) = H^2 + C^5 H^7 O^2 (K)$.

Je me suis assuré, d'ailleurs, que le valérate ne se transforme pas lui-même en angélate : j'ai fondu du valérate de K pur avec un excès de potasse jusqu'à 300 degrés et un peu au delà (température bien supérieure à celle où se

forme l'angélate par l'essence), et il n'y a eu aucun dégagement de gaz.

Au surplus, la présence de l'acide angélique libre dans l'essence de camomille vient aussi à l'appui de la formule précédente, puisque

Acide angélique.... $C^5H^8O + O = C^5H^8O^2$.

Voici, enfin, un autre fait tout aussi concluant. L'hydrogène carboné de l'essence étant $C^{10}H^{16}$ ou C^5H^8, et l'acide libre qu'elle renferme contenant aussi C^5H^8, il est évident qu'on devra toujours trouver, dans l'essence de camomille brute, ce rapport de C^5H^8, quelles que soient les proportions d'acide, d'hydrocarbure et d'huile oxygénée qu'elle renferme, c'est-à-dire quelle que soit l'époque à laquelle on la recueille à la distillation. Qu'on prenne, en effet, les trois analyses citées plus haut (page 96), et l'on y trouvera ce même rapport entre le carbone et l'hydrogène.

La moyenne de ces analyses donne :

Carbone.....	76,1 : 12 =	6^équiv,34 de carbone;
Hydrogène...	10,6 : 1 =	10^équiv,6 d'hydrogène.

Or 6,34 : 10,6 :: 5 : 8,2, ou sensiblement comme 5 : 8, puisque les analyses donnent ordinairement une légère perte de carbone et un léger excès d'hydrogène.

Voici encore une autre analyse qui conduit au même résultat; c'est celle d'un produit provenant du traitement de l'essence par la potasse fondue, et qui contenait encore une petite quantité de principe oxygéné non attaqué.

0gr,340 de ce produit ont donné 1,071 d'acide carbonique et 0,360 d'eau, c'est-à-dire :

Carbone....	85,88 : 12 =	7^équiv,16 de carbone;
Hydrogène..	11,73 : 1 =	11^équiv,73 d'hydrogène.
Oxygène....	2,39	
	100,00	

Or, on a encore ici 7,16 : 11,73 :: 5 : 8,2, comme dans les analyses précédentes.

Je ne crois pas, après tous ces faits, qu'il soit encore possible de révoquer en doute l'exactitude de la formule que je viens de développer.

Il m'est arrivé une fois, en rectifiant l'essence de camomille romaine contenant un peu d'alcool, d'obtenir entièrement bleues les dernières portions de la distillation; cette teinte s'est maintenue pendant huit jours, au bout desquels le liquide s'est entièrement décoloré. J'ignore si l'essence de camomille bleue (*Matricaria chamomilla*) renferme les mêmes principes que ceux contenus dans l'essence de camomille romaine; il est remarquable, toutefois, que les analyses faites par M. Borntræger (1) sur la première essence, présentent entre le carbone et l'hydrogène les mêmes relations C^5H^8; ce chimiste n'en a déduit aucune formule.

Essence de rue.

L'essence de rue (*Ruta graveolens*, L.), analysée il y a quelques années par M. Will (2), est considérée par ce chimiste comme l'oxyde d'un carbure d'hydrogène, contenant

$$C^{28}H^{56}O^3.$$

Cette formule correspondrait, suivant le même chimiste, à 4 volumes de vapeur.

Une semblable composition étant en désaccord avec les propositions que nous avons émises, M. Laurent et moi, sur les formules des combinaisons organiques, j'ai entrepris moi-même quelques expériences sur ce corps. J'avais eu d'abord l'intention de le soumettre à une étude complète; mais j'y ai renoncé, M. Cahours ayant annoncé (3) des recherches sur le même sujet.

(1) *Annalen der Chemie u. Pharmacie*, tome XLIX, page 243.
(2) *Annalen der Chemie u. Pharmacie*, tome XXXV, page 235.
(3) *Thèse de Chimie*, présentée à la Faculté des Sciences de Paris, 1845. Je

L'essence de rue commence à bouillir à 218 degrés; mais peu à peu la température s'élève jusque vers 236 degrés, où elle reste à peu près stationnaire. Rectifiée, elle bouillait à 233 degrés. Voici l'analyse des premières portions de l'essence :

0gr,478 de matière m'ont donné 1,361 d'acide carbonique et 0,550 d'eau.

Ces résultats donnent en centièmes :

Carbone.	77,65
Hydrogène.	12,80
Oxygène.	9,55
	100,00

Ces nombres expriment sans doute la composition d'un mélange, car ils ne vont avec aucune formule. Mais si l'on se borne à recueillir le dernier tiers de la distillation de l'essence, on obtient un corps parfaitement défini, ainsi que le prouvent les analyses suivantes :

I. 0gr,431 de matière ont donné 1,212 d'acide carbonique et 0,499 d'eau.

II. 0gr,355 de matière ont donné 1,002 d'acide carbonique et 0,411 d'eau.

Traduits en centièmes, ces nombres donnent :

	I.	II.
Carbone.	76,69	76,95
Hydrogène.	12,87	12,85
Oxygène.	10,44	10,20
	100,00	100,00

On en déduit la formule

$$C^{10}H^{20}O,$$

---

n'ai eu connaissance de la Note contenue dans cette Thèse qu'après avoir terminé les recherches consignées dans ce travail.

qui exige :

C^{10}..........	120	76,92
H^{20}..........	20	12,84
O..........	16	10,24
		100,00

D'après cela, le principe oxygéné de l'essence de rue est donc un isomère de l'essence de menthe concrète, ainsi que je l'ai dit (1) il y a longtemps, en me basant sur les propres expériences de M. Will. L'excès de carbone que présente l'analyse des premières portions provient sans doute de la présence d'une petite quantité d'hydrogène carboné, comme dans toutes les huiles essentielles.

Au surplus, M. Cahours a reconnu qu'on peut solidifier l'essence de rue par le froid, et les cristaux lui ont donné à l'analyse des résultats identiques aux miens; de même, il a obtenu pour densité de vapeur le nombre 5,83, qui démontre que la formule

$$C^{10}H^{20}O$$

correspond à 2 volumes.

Lorsqu'on mélange l'essence de rue avec de la chaux potassée, elle s'y combine. En chauffant le mélange au delà du point d'ébullition de l'essence, à 290 degrés par exemple, on n'observe aucun dégagement de gaz. Le résidu est jaunâtre; dissous dans l'acide chlorhydrique, il donne une résine mélangée d'une grande quantité d'essence non altérée.

Quand on fait passer l'essence de rue sur du chlorure de zinc fondu, elle s'attaque et finit par donner un hydrogène carboné; je ne suis pas encore fixé sur la composition de ce produit.

L'expérience suivante m'a donné un isomère, peut-être un polymère, de l'essence de rue. Je fis dissoudre le principe oxygéné dans trois à quatre fois son volume d'alcool ordinaire, et j'y fis passer un excès de gaz chlorhydrique.

(1) *Précis de Chimie organique,* tome II, page 153.

Quand le mélange fut devenu brun et fumant, je chassai par la distillation les parties les plus volatiles, et mélangeai le résidu avec de l'eau. Il se sépara ainsi une huile qui, rectifiée, avait une odeur suave de fruits, bien différente de l'odeur si désagréable de l'essence de rue. Néanmoins cette nouvelle huile bouillait à la même température, entre 230 et 235 degrés; la potasse ne l'attaquait pas. Elle se concréta au bout de quelque temps, à une température où l'essence de rue était entièrement liquide; les cristaux fondaient à + 13 degrés.

Ces cristaux ont donné à l'analyse :

0gr,403 de matière ont donné 1,140 d'acide carbonique et 0,470 d'eau; c'est-à-dire :

Carbone........	77,10
Hydrogène......	12,95
Oxygène........	9,95
	100,00

Ce sont sensiblement les mêmes nombres que ceux obtenus à l'analyse de l'essence.

Ces cristaux se dissolvent aisément à froid dans l'acide sulfurique concentré, en le colorant à peine; si l'on chauffe le mélange, il se produit un acide copulé, dont le sel de baryte est soluble dans l'eau. L'essence ne donne rien de semblable.

La composition de l'essence de rue correspond à celle de l'aldéhyde caprique. Elle présente d'ailleurs avec le nitrate d'argent la réaction propre aux aldéhydes : une solution aqueuse de nitrate d'argent agit à peine sur elle, à la température de l'ébullition, mais le nitrate d'argent ammoniacal en est promptement réduit à cette température; l'huile se recouvre alors d'une pellicule miroitante, et les parois qui se trouvent en contact avec elle prennent le même aspect.

Cette réduction du nitrate d'argent m'a fait penser que

l'essence de rue donnerait, par d'autres oxydants, de l'acide caprique ou du moins un homologue. Je dois ajouter que le corps isomère dont je viens de parler, ne présente pas ce phénomène de réduction.

Action de l'acide nitrique; production de l'acide caprique et de l'acide pélargonique.

L'acide nitrique oxyde promptement l'essence de rue à la température de l'ébullition; le produit qu'on obtient le plus facilement dans ces circonstances est un acide huileux qui jouit de tous les caractères de l'acide pélargonique trouvé par M. Pless dans les feuilles de *Pelargonium roseum*, W. K., et obtenu par M. Redtenbacher par l'action de l'acide nitrique sur l'acide oléique (1). Toutefois, en faisant varier la concentration de l'acide nitrique et en modérant la réaction, on peut aussi obtenir un acide plus carboné que l'acide pélargonique, et qui constitue l'acide caprique. M. Cahours annonce, dans la Note citée, avoir obtenu un acide $C^{10} H^{20} O^{2}$, auquel il donne le nom d'*acide rutique;* je ne doute pas que ce ne soit là l'acide caprique.

Voici les résultats de mes expériences. Je fis chauffer légèrement 1 partie d'essence avec 1 partie d'acide nitrique ordinaire étendu de son volume d'eau. Au commencement, la réaction fut assez vive, et il fallut retirer la matière du feu; néanmoins la réaction continua pendant un quart d'heure ou une demi-heure, sans le concours d'une chaleur artificielle; ensuite on fit bouillir, en cohobant à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'il n'y eût plus ou presque plus de vapeurs rouges. On décanta, on lava avec de l'eau, et l'on traita par une lessive de potasse; celle-ci sépara une certaine quantité d'une huile non acide, d'une odeur extrêmement âcre. On décomposa la solution potassique

(1) *Annalen der Chemie u. Pharmacie*, tome LIX, page 41.

par l'acide sulfurique, qui mit en liberté un acide huileux; celui-ci, toutefois, était souillé d'une matière résineuse qui colorait tous les sels et les rendait presque incristallisables : il fallut donc purifier l'acide par la distillation. L'acide rectifié fut traité par de la baryte caustique, lavé à l'eau froide pour enlever l'excédant de baryte, puis bouilli avec de l'alcool. La solution, filtrée, se prit alors en masse par la cristallisation d'un sel en paillettes blanches et nacrées.

Plusieurs cristallisations successives donnèrent le même sel. Dans une autre préparation, où j'avais fait réagir 1 partie d'essence, 1 partie d'acide et 3 parties d'eau, les toutes dernières cristallisations avaient exactement la composition des premières.

I. $1^{gr},045$ du sel séché au bain-marie ont donné 0,455 de carbonate de baryte.

II. $1^{gr},014$ d'une autre cristallisation ont donné 0,446 de carbonate.

III. $0^{gr},478$ d'une troisième cristallisation ont donné 0,208 de carbonate.

IV. $1^{gr},162$ d'une autre préparation ont donné 0,599 de sulfate.

V. $1^{gr},234$ d'une nouvelle cristallisation ont donné 0,540 de carbonate.

Ces dosages donnent, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Barium...	30,2	30,4	30,2	30,2	30,3

Ces résultats s'accordent exactement avec la composition du pélargonate de barium

$$C^9 H^{17} Ba O^2,$$

qui exige :

C^9.........	108	
H^{17}........	17	
Ba.........	68	30,2
O^2.........	32	
	225	

On fit dissoudre le sel précédent dans l'eau bouillante et l'on filtra, car le sel ne se dissout pas en grande quantité; puis, comme la plus grande partie du sel s'était déposée par le refroidissement, on fit bouillir la solution après y avoir encore ajouté un peu d'eau, et l'on y versa du nitrate d'argent. On obtint ainsi un précipité blanc très-volumineux, qui, lavé à l'eau bouillante et desséché à 160 degrés, a été soumis à l'analyse.

I. $0^{gr},526$ de matière m'ont donné 0,775 d'acide carbonique et 0,300 d'eau.

II. $0^{gr},560$ de matière m'ont donné 0,229 d'argent.

On en déduit, en centièmes :

Carbone.........	40,3
Hydrogène.......	6,4
Argent..........	40,8
Oxygène.........	12,4
	100,0

C'est précisément la composition du pélargonate d'argent

$$C^9H^{17}AgO^2,$$

d'après laquelle il faudrait obtenir :

C^9..........	108	40,7
H^{17}..........	17	6,4
Ag...........	108	40,7
O^2...........	32	12,2
	265	100,0

On traita par l'acide sulfurique étendu une certaine quantité de pélargonate de baryte; l'acide pélargonique se rendit à la surface sous la forme d'une huile incolore, d'une odeur faible rappelant celle de l'acide butyrique. Il se concréta pendant la nuit (c'était en janvier, elle avait été assez froide), et se liquéfia de nouveau le lendemain, quand la température du laboratoire était à + 10 degrés.

L'acide pélargonique est presque insoluble dans l'eau; toutefois, celle-ci en dissout assez pour rougir le tournesol. Il distille sans altération à une température élevée.

Délayé dans l'ammoniaque et chauffé légèrement, l'acide pélargonique donne une masse gélatineuse et transparente, qu'on prendrait pour de la silice; à chaud, et par l'addition d'une plus grande quantité d'eau, cette masse se redissout, en donnant une solution laiteuse comme de l'eau de savon; par le refroidissement, la solution se prend en une gelée semblable à de l'empois d'amidon, et fort soluble à froid dans l'alcool.

Une dissolution alcoolique de ce pélargonate d'ammoniaque fut mélangée avec une solution aqueuse de nitrate de cuivre; il se forma un abondant précipité bleu-verdâtre, soluble dans l'alcool bouillant. Quand on évapore la solution alcoolique, on voit apparaître, après l'expulsion de la plus grande partie de l'alcool, des gouttes huileuses, colorées en vert, et qui se concrètent par le refroidissement : bouilli avec de l'alcool, ce produit dépose, par le refroidissement, des grains cristallins, bleu-verdâtre, de pélargonate de cuivre.

$0^{gr},579$ du sel séché à 100 degrés ont donné 0,112 oxyde de cuivre, c'est-à-dire, en centièmes, 19,3 de cuivre.

D'après cela, le pélargonate de cuivre paraît, comme ses homologues, retenir à 100 degrés de l'eau de cristallisation; du moins, le dosage précédent correspond à la formule

$$C^9H^{17}CuO^2 + Aq,$$

qui exige :

C^9..........	108,0	
H^{17}..........	17,0	
Cu..........	31,8	19,2
O^2..........	32,0	
Aq..........	18,0	
	206,8	

Les expériences précédentes mettent hors de doute la formation de l'acide pélargonique par l'oxydation de l'essence de rue; toutefois, comme celle-ci renferme C^{10}, il est évident que l'acide pélargonique n'est pas le produit immédiat de cette oxydation. J'ai, en effet, obtenu dans deux opérations un sel de baryte bien moins soluble dans l'alcool que le pélargonate; il restait toujours après la cristallisation de ce dernier.

0gr,852 de ce sel moins soluble ont donné 0,435 sulfate de baryte, ou, en centièmes, 28,2 de barium.

Or cette quantité correspond exactement à la composition du caprate de baryte

$$C^{10}H^{19}BaO^2,$$

laquelle exige :

C^{10}	108	
H^{19}	19	
Ba	68	28,4
O^2	32	
	227	

L'acide huileux séparé de ce sel par l'acide sulfurique avait l'odeur de bouc. Je n'ai pas poussé plus loin mes investigations à l'égard de ce corps, les expériences de M. Cahours conduisant elles-mêmes à ce résultat; mais on voit aussi, par les miennes, que l'oxydation de l'essence de rue par l'acide nitrique ne s'arrête pas toujours à une fixation d'oxygène pure et simple. J'ai même obtenu, dans une opération, un sel de baryte bien plus soluble encore que le pélargonate, et qui correspond évidemment à un autre homologue moins carboné.

Conclusions.

Voici, en résumé, les faits démontrés par les expériences précédentes :

1°. L'essence de camomille romaine est un mélange d'un hydrogène carboné $C^{10}H^{16}$ de la classe des camphènes, et

d'une huile oxygénée C^5H^8O, qui constitue l'aldéhyde angélique.

Cette dernière se convertit en acide angélique $C^5H^8O^2$ par la fusion avec la potasse, et en acide valérianique $C^5H^{10}O^2$ par l'action de la potasse alcoolique.

2°. L'essence de rue se compose, en plus grande partie, d'une huile oxygénée $C^{10}H^{20}O$, qui se comporte comme l'aldéhyde caprique.

Elle se transforme, par l'acide nitrique, soit directement en acide caprique $C^{10}H^{20}O^2$, soit en des homologues moins carbonés, parmi lesquels l'acide pélargonique $C^9H^{18}O^2$ est le plus abondant.

SUR DEUX DÉRIVÉS DE LA MORPHINE ET DE LA NARCOTINE;

PAR MM. AUG. LAURENT ET CH. GERHARDT.

M. Arppe (1) a décrit, en 1845, un corps particulier qu'on obtient en traitant la morphine par un excès d'acide sulfurique. Il assigne à ce composé la formule

$$4(C^{35}H^{40}N^2O^6) + 5SO^3,$$

qui est sans analogue parmi les combinaisons organiques.

En considérant la manière dont ce corps prend naissance, nous avons pensé qu'il devait présenter une composition semblable à celle des amides et des anilides; nos expériences viennent à l'appui de cette supposition. Nous avons également obtenu, avec la narcotine, une combinaison tout à fait semblable.

Sulfomorphide.

Nous avons préparé ce corps d'après le procédé de M. Arppe, en chauffant de la morphine avec un léger

(1) *Annalen der Chemie u. Pharmacie,* tome LV, page 96.

excès d'acide sulfurique. Récemment préparé, il est blanc, mais il verdit à la longue, même dans des tubes fermés; cette coloration est surtout prononcée par la dessiccation du produit à 130 ou 150 degrés. Elle est persistante et ne paraît pas être due à une action de l'air, car le produit correspondant, préparé avec la narcotine, s'obtient immédiatement d'un vert foncé.

La sulfomorphide est un corps fixe; chauffée sur la lame de platine, elle donne un charbon très-volumineux et extrêmement difficile à brûler.

I. $0^{gr},200$ de matière ont donné 0,462 d'acide carbonique et 0,105 d'eau.

II. $0^{gr},380$ de matière ont donné 0,151 de sulfate de baryte.

On en déduit, en centièmes :

Carbone.........	63,0
Hydrogène.......	5,8
Soufre..........	5,4

Ces résultats conduisent aux relations

$$C^{34}H^{36}N^{2}O^{8}S,$$

c'est-à-dire à la formule du sulfate neutre de morphine moins 2 équivalents d'eau,

$$SO^{4}(H^{2}, 2C^{17}H^{19}NO^{3}) - 2OH^{2}.$$

Ces rapports exigent :

C^{34}..............	408	64,5
H^{36}..............	36	5,7
N^{2}..............	28	»
S..............	32	5,1
O^{8}..............	128	
	632	

On remarque que le carbone trouvé à l'analyse est un peu trop faible; mais de semblables erreurs sont inévitables avec des corps incristallisables et aussi difficiles à brûler.

M. Arppe avait obtenu encore moins de charbon (61,2 pour 100) que nous.

L'acide nitrique bouillant attaque la sulfomorphide en donnant de l'acide sulfurique ; l'eau ajoutée à la dissolution en précipite une matière jaune et floconneuse, soluble dans l'ammoniaque.

Comme il ne se dégage aucun gaz dans la formation de la sulfomorphide, et que le liquide sulfurique ne retient aucune autre substance, notre formule se trouve suffisamment contrôlée par les analyses précédentes.

Sulfonarcotide.

Lorsqu'on chauffe de la narcotine humectée d'eau avec un léger excès d'acide sulfurique étendu, on obtient une dissolution qui devient d'un vert foncé par un plus fort échauffement, et finit par s'épaissir. Aucun gaz ne se dégage dans cette réaction : on étend d'eau et l'on fait bouillir ; presque tout se dissout. Par le refroidissement, le liquide dépose une poudre amorphe d'un vert foncé ; on la jette sur un filtre, et on la lave à l'eau froide, où elle paraît insoluble. Elle se dissout aussi dans l'alcool, mais celui-ci ne la dépose pas davantage à l'état cristallisé.

Ce produit se comporte comme la sulfomorphide ; calciné sur une lame de platine, il donne beaucoup de charbon, très-difficile à brûler ; soumis à la distillation, il dégage de l'eau et des matières huileuses d'une odeur infecte.

I. $0^{gr},300$ de matière ont donné 0,650 d'acide carbonique et 0,144 d'eau.

II. $0^{gr},500$ de matière ont donné 0,133 de sulfate de baryte.

Ces nombres donnent, en centièmes :

Carbone.	59,1
Hydrogène.........	5,3
Soufre.............	3,6

Ils correspondent à une formule représentée par du sulfate

neutre de narcotine moins 2 équivalents d'eau,

$$SO^4(H^2, 2C^{23}H^{25}NO^7) - 2OH^2.$$

Cette formule exige :

C^{46}	552	60,2
H^{48}	48	5,2
N^2	28	»
S	32	3,5
O^{16}	256	
	916	

L'ammoniaque n'attaque pas la sulfonarcotide, la potasse caustique la dissout avec une couleur brune; les acides l'en séparent de nouveau à l'état vert. Bouillie avec de l'acide nitrique, la sulfonarcotide donne de l'acide sulfurique, ainsi qu'une matière jaune soluble dans l'ammoniaque.

La sulfomorphide et la sulfonarcotide appartiennent évidemment à la même classe de corps que les amides et les anilides; elles sont aux sulfates de morphine et de narcotine ce que la sulfamide et la sulfanilide sont aux sulfates neutres d'ammoniaque et d'aniline. Sans doute, il n'a pas été possible d'en séparer de nouveau la morphine et la narcotine; mais il faut songer que, déjà pour les anilides, cette régénération exige l'intervention d'une chaleur élevée, et que celle-ci agit nécessairement d'une manière destructive sur des alcaloïdes non volatils, comme la morphine et la narcotine.

RECHERCHES

Sur l'état d'acidité ou d'alcalinité de quelques liquides du corps humain dans l'état de santé et de maladie ;

PAR M. ANDRAL.

Les différentes humeurs animales, considérées dans leur état physiologique, présentent toutes un certain degré d'acidité ou d'alcalinité. Quelques influences passagères peuvent accidentellement les rendre neutres. Ainsi l'ingestion dans l'estomac d'une grande quantité d'eau peut, d'une manière momentanée, enlever à l'urine son acidité. Ainsi encore, lorsque la peau vient à se couvrir d'une sueur très-abondante, ce liquide, naturellement acide, peut cesser de l'être et se montrer neutre. Mais il est évident qu'en pareil cas l'acidité de ces humeurs ne disparaît que parce que leur principe acide se trouve accidentellement étendu dans un véhicule aqueux très-abondant.

Dans l'état physiologique, il n'est donné à aucune modification spontanée de l'organisme de transformer un liquide naturellement acide en un liquide alcalin, et *vice versâ*. Si cette transformation s'observe quelquefois, cela dépend, comme le passage à l'état neutre, d'influences étrangères à l'organisme : ainsi agissent, dans certains cas, soit la nourriture, soit les boissons, soit la décomposition de quelques liquides ou à l'air ou dans leurs réservoirs eux-mêmes.

On peut donc établir en principe que, chez l'homme sain, quelles que soient les variétés de son état physiologique, chacune des différentes humeurs du corps conserve constamment la même réaction, alcaline pour les unes, acide pour les autres ; tout au plus peuvent-elles quelquefois devenir accidentellement neutres, lorsqu'on fait arriver dans le sang une grande quantité d'eau, ou lorsque, sans

que cette circonstance existe, elles sont sécrétées en abondance beaucoup plus grande que de coutume. Cela est en particulier remarquable pour la matière de la perspiration cutanée; ce qui prouve que, lorsque celle-ci augmente de manière à ce qu'il en résulte production de sueur, l'accroissement de la perspiration cutanée a pour effet d'enlever au sang proportionnellement plus d'eau que d'autres principes; car sans cela, et malgré son augmentation d'abondance, la matière de la perspiration cutanée resterait toujours acide.

Mais si l'homme devient malade, ses humeurs conservent-elles la même espèce de réaction que dans l'état physiologique; celles qui étaient alcalines dans l'état de santé peuvent-elles, par le fait de la maladie, devenir acides, et réciproquement? Cette question est du nombre de celles qui n'ont pas encore eu leur solution définitive. On a souvent répété, et c'est même une opinion généralement répandue, qu'il est donné à un certain nombre de maladies de modifier les liquides à ce point, que ceux qui étaient naturellement acides deviennent alcalins, ou que ceux qui étaient alcalins deviennent acides. Cette opinion, reproduite à différentes époques de la science, a servi à instituer plus d'une théorie sur la cause prochaine et sur la nature des maladies; elle a conduit à établir des signes pour les reconnaître, et à tracer même quelques règles thérapeutiques. Il ne m'a donc pas paru sans importance de soumettre à un nouvel examen la question de savoir si, dans les maladies et par leur influence, les deux réactions acides et alcalines de nos humeurs sont susceptibles de se modifier en se transformant l'une dans l'autre.

De tous les liquides de l'économie, le sérum du sang est celui qui m'a toujours paru présenter la réaction alcaline la plus forte. L'intensité de cette réaction ne m'a pas semblé varier sensiblement, quelles que fussent la nature et la durée de la maladie.

On a dit que, dans les cas où le sang devenait très-pauvre en fibrine, la proportion de ses principes alcalins augmentait; mais les faits cités à l'appui de cette opinion sont encore trop rares pour qu'on puisse leur attribuer une grande valeur. On a dit aussi que, dans le diabète sucré, l'alcalinité du sang était diminuée; mais, à ma connaissance, aucune analyse n'a été citée à l'appui de cette grave assertion.

Peut-il arriver quelquefois que le sang perde sa réaction alcaline? Je pose cette question, parce qu'un auteur grave, Vogel, a rapporté dans son *Anatomie pathologique,* d'après Sherer, l'observation d'une femme atteinte de métro-péritonite, chez laquelle Sherer affirme avoir trouvé parfaitement neutre le sang qui venait d'être extrait de la veine par une saignée. Vogel, qui rapporte ce fait sans le nier, et sans même discuter, remarque cependant qu'il n'a jamais rien observé de semblable. Pour ma part, je dois dire que l'état d'alcalinité du sang est, à mes yeux, une loi générale à laquelle jusqu'à présent je n'ai pas trouvé d'exception. Quant aux cas dont Vogel a également parlé, et dans lesquels on aurait trouvé le sang acide, je ne saurais les admettre; il va d'ailleurs sans dire que ma négation ne s'applique qu'aux cas où le sang examiné était celui d'individus vivants. Vogel affirme, en effet, avoir quelquefois trouvé le sang acide après la mort; mais cette acidité était alors un résultat de la décomposition éprouvée par le sang : ce n'était plus un fait de maladie.

Les liquides qui se forment aux dépens du sang existent rarement à l'état neutre : le plus ordinairement, ou ils restent alcalins comme le sang dont ils émanent, ou ils présentent une réaction acide plus ou moins forte. Voilà ce qui a lieu à l'état physiologique; je vais essayer de déterminer quel changement peut leur imprimer sous ce rapport l'intervention de l'état morbide.

Mais d'abord il y a un fait à établir; c'est qu'à la plupart des surfaces extérieures ou intérieures du corps arri-

vent à la fois plusieurs liquides qui ont le plus souvent des réactions différentes, de telle sorte que si l'on n'était averti de cette circonstance, on pourrait se méprendre en attribuant à un changement de réaction d'un de ces liquides ce qui dépend uniquement de la prédominance accidentelle de l'autre.

Ainsi, la peau sécrète deux matières de réaction différente : l'une acide, c'est la sueur ; l'autre alcaline, c'est la matière sébacée.

Quelles que soient les conditions de santé ou de maladie dans lesquelles j'ai examiné la sueur, je l'ai trouvée le plus ordinairement acide, quelquefois neutre, et jamais alcaline.

J'ai dit plus haut dans quel cas j'avais constaté l'état neutre de la sueur : c'est lorsqu'elle est extrêmement abondante. Son acidité ne lui est enlevée par aucune maladie ; aucune, non plus, ne la rend alcaline. Dans les fièvres typhoïdes, quelle que soit leur gravité, l'acidité de la sueur persiste : il n'est pas vrai qu'elle disparaisse dans le diabète sucré, maladie dans laquelle, d'ailleurs, on a plus d'occasions qu'on ne le croit communément de s'assurer des propriétés de la sueur ; car, chez les diabétiques, la perspiration cutanée augmente souvent, et j'ai vu des diabétiques qui, arrivés à une période fort avancée de leur maladie, présentaient, soit dans le cours de la journée, soit la nuit, des sueurs fort abondantes, bien qu'ils ne fussent point atteints de tubercules pulmonaires.

La peau cependant ne présente pas partout une réaction acide, et dans quelques-uns des points même où elle est couverte de sueur, elle peut offrir une réaction nettement alcaline. Ces points sont ceux où l'on trouve un grand nombre de follicules sébacés, comme au nez chez quelques personnes, et plus généralement au creux de l'aisselle, aux sourcils et dans plusieurs autres parties pourvues de système pileux. Ce n'est certainement pas la sueur qui, dans

ces parties, acquiert des propriétés particulières; ce n'est point elle qui devient alcaline : c'est la matière grasse contenue dans les follicules qui, dans les parties de la peau où elle abonde, produit cette réaction. Celle-ci n'est pas d'ailleurs constante : très-prononcée chez certains individus, elle ne se rencontre pas chez d'autres; et d'ailleurs elle existe ou elle manque indépendamment de toute condition spéciale de santé ou de maladie.

La sueur n'est donc pas simplement l'eau du sang qui s'échappe à travers la peau, chargée d'une plus ou moins grande quantité des principes du sérum. Car, si telle était la nature de la sueur, elle serait alcaline, comme l'est le sérum du sang et comme le sont la plupart des liquides qui se séparent du sang à la surface cutanée. Ainsi, le liquide fourni par une portion de peau qui a été irritée soit par une brûlure, soit par l'application d'un vésicatoire ordinaire ou d'ammoniaque, présente toujours une alcalinité très-prononcée. Le liquide contenu dans les vésicules de l'herpès ou de l'eczéma, ou dans les bulles du pemphigus, est également toujours alcalin. Dans tous ces cas où un travail plus ou moins intense de congestion précède l'exhalation du liquide, on doit admettre que c'est le sérum du sang, qui, modifié seulement quant à la proportion respective de ces éléments, s'exprime des vaisseaux et se répand à la surface libre de la peau. Cependant il y a à la peau une éruption vésiculeuse qui se distingue de toutes les autres, en ce que l'apparition des vésicules n'est précédée d'aucun signe de congestion, et qu'elle est le premier et le seul élément pathologique appréciable. Cette éruption est celle connue sous le nom de *sudamina*. Eh bien, par une exception singulière, le liquide des sudamina diffère de celui de toutes les autres affections vésiculeuses de la peau, en ce qu'au lieu d'être alcalin, il est au contraire notablement acide; on n'y trouve d'ailleurs aucune trace d'albumine, tandis qu'on en rencontre dans tous les autres. Le

liquide des sudamina est donc le produit d'un travail tout spécial et tout différent de celui qui cause les autres éruptions vésiculeuses. Ce liquide, par sa réaction acide et par son absence d'albumine, ressemble tout à fait à la sueur. Aussi voit-on souvent, dans l'état de maladie, des sudamina se produire chez des individus qui ont des sueurs fort abondantes; mais cette dernière circonstance n'est pas la cause unique de leur développement; car dans beaucoup de fièvres typhoïdes, on voit de nombreux sudamina couvrir la peau du tronc, du cou et des membres, sans qu'il y ait eu sensiblement de sueur.

Sur les membranes muqueuses, encore plus qu'à la peau, on trouve presque toujours à la fois des liquides de plusieurs sortes, et ordinairement de réaction différente : de là, une certaine difficulté pour démêler, dans cette association de liquides, la réaction qui appartient à chacun d'eux; de là, des chances d'erreur qui n'ont pas toujours été évitées.

Dans toutes les parties de leur étendue, les membranes muqueuses, à leur état sain, fournissent, comme la peau, un principe acide. Ce principe existe dans le liquide transparent et sans globules qu'elles séparent du sang dans leur état physiologique. Mais si, comme cela arrive sans cesse, ce liquide est remplacé par une autre matière opaque et pourvue de globules, la réaction acide disparaît, et une réaction alcaline très-prononcée la remplace. Aussi trouve-t-on constamment alcalin le mucus opaque, que sécrètent si facilement les membranes muqueuses, dès qu'elles sont devenues le siége d'un travail phlegmasique aigu ou chronique. Peu de liquides sont aussi fortement alcalins, par exemple, que ne l'est le mucus puriforme fourni par les fosses nasales, dans les cas de coryza. Dans les bronchites, la matière expectorée présente, assez souvent réunies, les deux sortes de réactions acide et alcaline : les portions de cette matière restées transparentes sont acides; celles qui

sont devenues opaques sont alcalines, et l'on voit ces deux réactions rester parfaitement distinctes l'une à côté de l'autre.

La membrane muqueuse de la bouche, y compris celle qui revêt les deux faces de la langue, présente une réaction qui n'est pas toujours la même. Examinée le matin, avant qu'aucun aliment n'ait été pris, elle offre, dans l'immense majorité des cas, une réaction acide; mais dans la journée cette réaction change, et devient alcaline. La première réaction appartient à la matière fournie par la membrane muqueuse buccale, la seconde appartient à la salive. On a donc eu tort de dire que l'acidité de la bouche était due à un état morbide de l'estomac, et, qu'en particulier, elle annonçait une inflammation de cet organe. L'acidité de la bouche n'est point un fait pathologique. On l'observe chez les personnes les mieux portantes, chez celles qui digèrent le plus normalement, et l'on peut la retrouver dans les maladies les plus diverses : elle disparaît dès qu'on fait affluer dans la bouche une certaine quantité de salive; on la retrouve d'autant plus prononcée, qu'on la recherche à une époque plus éloignée de celle où des aliments ont été pris, et dès lors on comprend facilement comment elle sera plus forte et plus persistante dans les maladies où depuis un certain temps une diète rigoureuse a dû être observée.

Ainsi donc le liquide qui se sépare de la membrane muqueuse buccale est acide dans l'état physiologique, et il reste tel dans toutes les conditions possibles de l'état pathologique. Dans les cas où la bouche se montre alcaline ou neutre, ce n'est pas que ce liquide ait changé de nature : c'est qu'il a cessé d'être sécrété, ou que sa réaction se trouve dissimulée par celle d'un autre liquide qui ne tire plus son origine de la membrane muqueuse.

Lorsque, après la mort, on applique un morceau de papier de tournesol sur la membrane muqueuse de l'estomac, on voit le plus ordinairement ce papier rougir d'une ma-

nière très-prononcée; qnelquefois il reste bleu, mais jamais la membrane muqueuse gastrique ne m'a offert de réaction alcaline. Quant à sa réaction acide, je l'ai également rencontrée et dans les cas où l'estomac contenait des débris de matière alimentaire, et dans ceux où depuis longtemps aucune digestion ne pouvait avoir lieu. Comment mettre d'accord ces faits avec d'autres faits fournis par la physiologie expérimentale, et desquels il résulterait que l'estomac ne manifesterait de réaction acide que lorsqu'il serait stimulé par la présence d'aliments ou de divers corps étrangers, tandis que, lorsqu'il est vide, il aurait une réaction alcaline ? Ce n'est point là ce que j'ai trouvé chez l'homme; les conditions morbides variées, au milieu desquelles succombaient les malades, ne m'ont pas paru non plus apporter de modifications dans la nature de la réaction de l'estomac. Je l'ai trouvée également acide dans les affections les plus diverses, dans la fièvre typhoïde, dans les inflammations aiguës du poumon, dans la phthisie pulmonaire, dans l'albuminasie, dans le diabète sucré. Cette même réaction acide se retrouve d'ailleurs, d'une manière à peu près constante, dans les matières rejetées de l'estomac par l'acte du vomissement. Il y a, entre autres, peu de substances qui rougissent aussi fortement le papier de tournesol que ne le rougit la matière noire, constituée par du sang, que vomissent si souvent les malades atteints d'une affection cancéreuse de l'estomac.

Il est encore assez fréquent de constater chez l'homme, après la mort, une réaction acide sur la membrane muqueuse du duodénum et sur celle de la partie supérieure de l'intestin grêle. Cependant, comme dans cette portion du tube digestif affluent, du pancréas et du foie, des liquides de nature alcaline, il n'est pas très-rare de rencontrer cette sorte de réaction dans le duodénum et même au-dessous de lui. Quant au gros intestin, j'y ai toujours constaté une réaction alcaline très-prononcée.

Je vais examiner maintenant la nature de la réaction des liquides formés par quelques glandes.

Les larmes m'ont paru être constamment alcalines; il en est de même de la salive. On a prétendu que, dans certains états de maladie, la salive pouvait perdre l'alcalinité qui constitue son état normal, et devenir acide. Je crois pouvoir conclure de mes recherches sur ce point, qu'il n'en est jamais ainsi, et qu'il n'est donné à aucune maladie de transformer la salive en un liquide acide. J'ai dit plus haut que chez beaucoup de personnes, soit bien portantes, soit malades, la bouche présente une réaetion acide des plus nettes. Cette sorte de réaction a été, à tort, attribuée à la salive. On peut facilement démontrer qu'elle ne lui appartient pas, en introduisant dans la bouche un corps sapide quelconque; sous son influence, une certaine quantité de salive arrive rapidement dans la bouche, et dès ce moment on trouve dans la cavité buccale une réaction alcaline très-prononcée : ce n'est donc point, dans ce cas, la salive qui est acide, c'est le liquide qui est fourni par la membrane muqueuse de la bouche. On s'est donc évidemment trompé lorsqu'on a dit que dans les inflammations d'estomac la salive devenait acide. On a également commis une erreur lorsqu'on a avancé que, chez les diabétiques, la salive acquérait des propriétés acides. Souvent sans doute, chez les diabétiques, on trouve dans toute la bouche une réaction acide, mais cela n'a rien de propre au diabète, et, dans cette maladie pas plus que dans les autres, la réaction acide de la bouche ne dépend de la salive. Pour m'en assurer, j'ai fait mâcher à des diabétiques qui présentaient cette réaction, un peu de racine de pyrèthre; j'ai déterminé ainsi, en quelques instants, un flux abondant de salive, et j'ai bien constaté que ce liquide avait conservé son alcalinité ordinaire. Ainsi tombe un des principaux arguments qu'on avait fait valoir pour étayer la théorie d'après laquelle on regarde le développement de la glucosurie comme le produit de l'aci-

dification soit du sang, soit d'autres humeurs de l'économie.

Dans l'état de santé, l'urine qui n'a pas trop longtemps séjourné dans la vessie, et qui est examinée peu de temps après son émission, est toujours acide. Cette acidité, toutefois, peut devenir très-faible, ou même être remplacée par un état neutre, si une très-grande quantité de boissons aqueuses a été ingérée dans l'estomac, et si en même temps il ne s'est point établi une abondante diaphorèse. Sous l'influence de celle-ci, l'acidité de l'urine augmente d'une manière notable.

Quelques circonstances accidentelles peuvent, chez un homme bien portant, rendre l'urine momentanément alcaline. Ainsi, elle peut devenir telle par l'ingestion dans l'estomac d'eau chargée de sels alcalins; elle peut encore acquérir des propriétés alcalines par l'usage, plus ou moins prolongé, d'une alimentation exclusivement herbacée. La privation des aliments, quelle que soit sa durée, n'ôte pas à l'urine de l'homme son acidité. Mais, chose remarquable, on voit, chez quelques convalescents, l'urine devenir passagèrement alcaline, au moment où l'on commence à leur rendre de la nourriture.

Dans les maladies, les modifications nombreuses que l'urine subit dans sa composition ne lui ôtent pas son acidité; et, si elle la perd, c'est par des influences toutes spéciales que j'exposerai tout à l'heure. Quelque multipliées qu'aient été sur ce point mes observations, je suis encore à trouver un cas dans lequel, par l'influence de la maladie elle-même, l'urine se soit échappée des reins à l'état de liquide alcalin. Il est évident, pour moi, qu'il y a eu erreur dans l'observation de ceux qui ont dit que, dans la fièvre typhoïde, l'urine devenait alcaline. Déjà cette assertion avait été combattue par M. Rayer, et on lit, dans son ouvrage sur les Maladies des reins, « qu'ayant recherché la nature de la réaction de l'urine dans cinquante cas de fièvre typhoïde, il n'en avait trouvé aucun où elle fût devenue alcaline. » Mes recherches

personnelles m'ont conduit au même résultat. Quelle que fût la forme qu'ait revêtue la maladie, quelle que fût aussi sa gravité, et jusque dans sa période adynamique la plus avancée, j'ai toujours trouvé l'urine très-franchement acide. Dans les cas même où le liquide avait séjourné longtemps dans la vessie, et où celui que j'examinais en avait été extrait par le cathétérisme, il conservait, le plus ordinairement, son acidité. L'opinion que, dans les fièvres graves, l'urine devient alcaline, me paraît bien plutôt avoir été émise sous l'influence de certaines idées théoriques, que par suite d'une attentive observation des faits.

On lit, dans plusieurs auteurs, que les maladies de la moelle épinière ont le pouvoir de modifier la sécrétion des reins, de telle sorte qu'elles rendent l'urine alcaline. A cet égard, une confusion évidente a été faite : lorsque, chez un individu atteint d'une affection du prolongement rachidien, la vessie n'est point devenue malade, l'urine qu'elle contient y arrive acide, et en sort telle; mais si, au contraire, la membrane muqueuse de la vessie est devenue le siége d'une sécrétion purulente, alors l'urine s'altère dans ce réservoir, et y devient alcaline. Or cette circonstance se présente assez souvent, en raison de la fréquence des affections de la vessie, vers une époque plus ou moins avancée des maladies de la moelle épinière. Les affections de la vessie sont, en effet, le seul état morbide que j'aie vu rendre l'urine alcaline, non pas celle qui sort des reins, mais celle qui a séjourné dans la vessie. L'altération que l'urine subit alors est un phénomène purement chimique : mise en contact avec le pus ou autres produits morbides fournis par la vessie, elle se décompose et devient ammoniacale. Du reste, le pus lui-même, quelle que soit sa source, est un liquide constamment alcalin; on ne le trouve acide que dans quelques cas où il s'est altéré par suite de son exposition prolongée à l'air. La constance du caractère alcalin du pus est d'ailleurs une conséquence de sa nature. Qu'est-ce,

en effet, que le pus, si ce n'est le sérum même du sang, au sein duquel se sont spontanément développés des globules spéciaux? Le pus doit donc être toujours alcalin, au moment de sa formation, comme le sont toujours aussi et le sang et les diverses sérosités morbides.

Ainsi donc, les différents liquides de l'économie présentent, dans la nature de leur réaction soit acide, soit alcaline, une constance infiniment plus grande qu'on n'aurait pu le supposer. Au milieu des modifications variées que l'état de maladie imprime à la composition de ces liquides, la maladie n'a pas le pouvoir de changer leur mode de réaction, et toujours ils sortent semblables, sous ce rapport, de l'appareil qui les sépare du sang. L'immutabilité de la sécrétion des principes alcalins et acides des humeurs animales est donc une loi de l'état physiologique aussi bien que de l'état pathologique; et il faut que la conservation de cette loi soit bien importante, puisqu'elle persiste sans exception, modifiée seulement pour l'urine, d'une manière passagère, par quelques influences d'alimentation.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JUILLET 1848.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	745,86	+13,4		746,43	+15,7		747,28	+16,6		751.10	+12,4		+18,0	+12,1	Nuageux............	S. O.
2	755,12	+14,2		755,77	+16,5		756,08	+17,6		757,71	+12,3		+17,6	+10,5	Nuageux............	O. S. O.
3	756,24	+13,5		756,19	+18,0		756,17	+21,6		756,75	+17,8		+22,2	+10,9	Couvert............	S. O.
4	758,46	+18,0		758,90	+21,2		759,07	+21,6		760.50	+18,5		+23,6	+14,7	Couv., qq. éclaircies.	O.
5	761,96	+23,0		761,78	+24,8		761,32	+25,2		761,47	+21,7		+26,2	+14,9	Nuageux............	E.
6	761,20	+26,8		760,38	+27,4		759,37	+28,0		758,23	+24,0		+29,0	+16,1	Beau	S. E.
7	755,63	+27,8		756,03	+28,2		755,71	+30,1		758,64	+19,5		+31,6	+17,1	Couvert...........	S. O.
8	761,74	+19,0		761,66	+22,0		761,45	+22,2		761,94	+17,0		+23,2	+14,6	Nuageux............	O.
9	760,95	+19,6		758,91	+23,7		756,87	+22,0		755,87	+17,5		+24,3	+12,6	Très-nuageux........	O.
10	756,07	+19,0		757,49	+18,3		759,58	+18,9		762,19	+17,0		+19,9	+15,2	Couvert............	N. N. O. fort
11	765,51	+14,8		765,81	+16,3		765,91	+17,7		766,56	+15,3		+18,6	+12,2	Couvert............	N. E.
12	766,83	+14,7		765,93	+19,6		764,93	+21,8		764.83	+18,7		+22,0	+11.5	Beau, quelq. nuages..	N. E.
13	764,19	+20,8		763,96	+23,7		762,49	+24,7		762,90	+21,1		+25,0	+13,0	Beau...............	N. E.
14	762,03	+21,8		761,34	+25,6		760,55	+26,9		760,88	+22,9		+27,6	+16,1	Beau...............	N. E. fort.
15	760,24	+24,4		759,65	+25,9		759,45	+25,2		760,68	+17,5		+27.1	+15,5	Nuageux............	N. E. fort.
16	762,23	+17,9		761,83	+20,3		761.03	+21,5		761,98	+18,6		+21,9	+11,8	Beau...............	N. E.
17	761,68	+19,8		760,92	+22,0		759,81	+24,6		759,70	+20,1		+25,2	+12,5	Beau...............	N. E.
18	759,50	+21,0		758,55	+23,8		757,37	+25,9		756,45	+20,2		+26,0	+13,2	Beau...............	N. E.
19	753,96	+24,4		752,68	+29,3		751,35	+29,2		751,14	+21,4		+30,4	+13,4	Beau...............	N.
20	749.26	+19,5		748,52	+19,6		746,43	+22,4		749,15	+17,8		+22.7	+14,5	Beau, quelq. nuages .	S. O.
21	755,16	+19,0		755,34	+21,5		754,87	+22,8		753,83	+17,5		+23,6	+12,7	Couvert............	S. fort.
22	755,79	+22,3		755,86	+25,0		755,42	+27,0		755,86	+20,6		+27,5	+17,5	Nuageux............	S. O.
23	757,52	+23,6		756,94	+28,6		756.03	+29,0		753.63	+23,0		+29,6	+15,7	Très-nuageux.......	S. O.
24	755,42	+20,0		756,74	+21,4		756,95	+22,7		758.31	+14,8		+23,1	+16,5	Très-nuageux........	S. O.
25	757,77	+19,2		756,90	+20,8		756,43	+19,4		757,03	+18,0		+21,7	+13,6	Très-nuageux....	O. N. O.
26	756,60	+20,8		755,65	+24,3		754,63	+26,0		754.60	+20,6		+26,7	+16,1	Quelques goutt. de pl.	S. O.
27	756,65	+22,0		756,89	+23,5		756,72	+24,9		758,48	+17,4		+25,9	+17,7	Très-nuageux.........	S.
28	760,45	+20,2		760,64	+20,8		760,31	+23,3		760,60	+18,2		+23,5	+16,0	Couv., qq. éclaircies.	O.
29	760,33	+22,0		759,95	+24,7		759,10	+26,0		759,10	+21,4		+26,5	+13,6	Couvert............	O. N. O.
30	755,53	+26,0		754,60	+27,6		752,50	+22,4		751.39	+18,4		+29,3	+15,8	Très-nuageux.........	E. S. E.
31	748,34	+21,0		748,28	+23,1		748,11	+24,4		747,88	+19,0		+24,9	+17,1	Très-nuageux.........	S.
1	757.32	+19,4		757,35	+21,6		757,29	+22,4		758,44	+17.8		+23,6	+13,9	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	760,54	+19,9		759,92	+22,6		758,93	+24,0		759,43	+19,4		+24,6	+13,4	... Moy. du 11 au 20	Cour. 5,263
3	756,32	+21,4		756,16	+23,7		755,55	+24,3		755,52	+19,0		+25,6	+15,7	... Moy. du 21 au 31	Terr. 4,923
	758,01	+20,3		757,76	+22,7		757,20	+23,3		757,72	+18,7		+24,7	+14,3	... Moyenne du mois......	+ 19°,5

RECHERCHES SUR LA CHALEUR LATENTE DE FUSION;

PAR M. C.-C. PERSON.

DEUXIÈME PARTIE (1).

XII. — *Détermination de la chaleur totale des corps et du zéro absolu.*

On a vu, dans la première partie de ces recherches, que la chaleur latente de fusion d'une même substance variait avec la température où s'effectuait le changement d'état; que l'eau, par exemple, en se solidifiant à — 10 degrés, dégageait seulement $74^{cal},2$, au lieu de 79 calories qu'elle dégage quand elle se solidifie à 0 degré; et, qu'en général, la chaleur latente était donnée par la formule

$$(160 + t)\,\delta = l;$$

t désignant la température où a lieu le changement d'état, et δ la différence des chaleurs spécifiques à l'état solide et à l'état liquide.

On a reconnu ensuite que cette formule ne se vérifiait pas seulement pour l'eau, mais aussi pour le phosphore, le soufre, l'azotate de soude et l'azotate de potasse, c'est-à-dire pour des substances très-diverses dont les chaleurs latentes varient depuis 5 jusqu'à 79 calories, et les points de fusion depuis 0 jusqu'à 340 degrés.

Physiquement, la formule signifie que la différence des deux chaleurs spécifiques, additionnée depuis le point de fusion jusqu'à 160 degrés au-dessous de zéro, reproduit la chaleur latente. Il s'agit de voir maintenant pourquoi cette limite de 160 degrés au-dessous de zéro se retrouve la même pour les différentes substances.

---

(1) *Voyez* la première partie, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXI, page 295.

Nous avons remarqué (page 334) que la formule pouvant s'écrire $(160 + t)c + l = (160 + t)C$, il en résultait que la chaleur $(160 + t)c + l$, contenue dans une masse liquide entre le point de fusion et 160 degrés au-dessous de zéro, pouvait se calculer comme si la masse restait liquide et conservait sa chaleur spécifique C; mais qu'on arrivait à des résultats faux dès qu'on prenait une autre limite inférieure. Il y a donc, disions-nous, quelque chose de tout particulier dans cette température de 160 degrés au-dessous de zéro; et, en effet, nous allons voir qu'on est conduit à la considérer comme la température la plus basse possible, celle où il n'existerait plus de chaleur dans les corps.

La chaleur totale contenue dans un corps sera connue dès qu'on aura son *rapport* et sa *différence* avec la chaleur inconnue que renferme un autre corps. Si le rapport des chaleurs spécifiques était constant, ce rapport serait précisément celui des chaleurs totales; en réalité, il varie avec la température, mais il varie peu, de sorte qu'on peut le prendre à très-peu près pour le rapport des quantités de chaleur contenues dans deux corps entre les mêmes limites de température, surtout quand l'intervalle compris entre ces limites est à peine de 200 degrés. Pour avoir une idée de la petitesse de l'erreur que l'on commet en supposant le rapport constant, calculons, dans cette hypothèse, la chaleur contenue entre 0 et 300 degrés dans des substances très-diverses; nous aurons le tableau suivant, d'après les expériences de Dulong et Petit :

DÉSIGNATION DES SUBSTANCES.	CHALEUR CONTENUE ENTRE 0 ET 300°.		ERREUR.
	Calculée.	Trouvée.	
Fer	32,9	36,5	0,10
Zinc	27,8	30,4	0,09
Argent	16,7	18,3	0,09
Verre	53,1	57,0	0,07
Cuivre	28,5	30,4	0,06
Platine	10,0	10,6	0,06
Mercure	9,9	10,5	0,06
Antimoine	15,7	16,5	0,05

On voit que, pour un intervalle de 300 degrés, la plus grande erreur n'est qu'un dixième de la valeur véritable; en moyenne, c'est seulement 0,06 ou 0,07. L'erreur pour un intervalle de 200 degrés ne serait pas même la moitié de ce qu'elle est pour 300 : ainsi, pour le fer, de 0 à 200 degrés, le calcul donne 22 calories, et l'expérience 23; l'erreur n'est que 0,04. Et comme la variation de la chaleur spécifique est plus petite dans les basses que dans les hautes températures, on doit s'attendre à des erreurs encore plus faibles s'il s'agit d'intervalles pris au-dessous de zéro.

Maintenant, désignons par x et x' les chaleurs totales de la glace et d'un autre corps, à partir du zéro ordinaire; par c et c' les chaleurs spécifiques; on a très-approximativement, d'après ce que nous venons de dire, $\frac{x}{x'} = \frac{c}{c'}$, du moins si l'intervalle n'est que d'environ 200 degrés, et c'est ce qui a lieu, comme nous allons le voir. Ainsi, nous connaissons déjà le rapport des chaleurs totales; il ne reste plus qu'à connaître leur différence. Or cette différence sera parfaitement connue si nous choisissons l'eau pour terme de comparaison; car on aura $x' - x = l$, l désignant la chaleur latente $79^{\text{cal}},2$.

Mais alors la relation $\frac{x}{x'} = \frac{c}{c'}$ paraît une application trop

hardie du principe de la proportionnalité des chaleurs totales et des chaleurs spécifiques; car c' devient la chaleur spécifique de l'eau liquide au-dessous de zéro, et ce cas diffère de ceux compris dans le tableau.

Pour répondre à l'objection, je dirai d'abord que la chaleur spécifique de l'eau ne change pas quand elle descend au-dessous de zéro en conservant l'état liquide; je l'ai fait voir par deux procédés (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXI, page 313). J'ajouterai ensuite que les chaleurs contenues dans un même poids de glace et d'eau liquide entre 0 et 160 degrés au-dessous, sont précisément dans le rapport des chaleurs spécifiques. En effet, la chaleur contenue entre ces limites dans 1 kilogramme de glace est $160\,c$; dans 1 kilogramme d'eau, c'est $160\,c + l$; mais en vertu de l'équation $(160 + t)\,\delta = l$, qui est un résultat d'expérience, nous avons $160c + l = 160\,c'$, c' désignant la chaleur spécifique de l'eau : d'où il vient $\frac{160\,c}{160\,c + l} = \frac{c}{c'}$. Voyant la proportionnalité se vérifier pour les chaleurs contenues entre 0 et -160 degrés, il est bien naturel de l'étendre au cas des chaleurs totales, quand celles-ci diffèrent peu des autres; ce qui est justement le cas.

Le rapport et la différence se trouvant ainsi déterminés par les équations

$$\frac{x}{x'} = \frac{c}{c'} \quad \text{et} \quad x' - x = l,$$

dans lesquelles on a

$$c = 0{,}504, \quad c' = 1 \quad \text{et} \quad l = 79{,}2,$$

on tire

$$x = 80{,}4 \quad \text{et} \quad x' = 159{,}6;$$

c'est-à-dire que la chaleur totale contenue dans 1 kilogramme de glace à 0 degré est de 80 calories à très-peu près, et qu'elle est de 160 calories dans 1 kilogramme d'eau à la même température.

Observons que, pour l'un et l'autre de ces deux corps, la chaleur totale est égale à 160 fois la chaleur capable d'élever la température de 1 degré, et qu'il doit en être de même de tout autre corps, d'après la relation $\frac{x}{x'} = \frac{c}{c'}$. Par exemple, en désignant maintenant par x' la chaleur contenue dans 1 kilogramme de soufre à 0 degré, et par c' sa chaleur spécifique à l'état solide, on tirera

$$x' = \frac{x}{c} c' = 160 c'.$$

Quand donc on aura retranché d'un corps pris à 0 degré 160 fois la chaleur capable de faire varier sa température de 1 degré, il ne contiendra plus de chaleur, c'est-à-dire que sa température sera celle du *zéro absolu*. Ainsi, on trouve le zéro absolu à 160 degrés au-dessous du zéro ordinaire, sur l'échelle des degrés d'égale capacité.

M. Pouillet a trouvé que la température des espaces célestes, abstraction faite du soleil, devait être de 160 degrés au-dessous du zéro ordinaire, sans cependant que la chaleur fût tout à fait nulle. Ce n'est point une objection contre le résultat auquel je suis arrivé; car d'abord les degrés de M. Pouillet ne sont pas des degrés d'égale capacité, et ensuite sa détermination, de même que la mienne, comporte une incertitude de quelques degrés, ce qui est suffisant pour qu'il n'y ait pas contradiction entre les deux résultats : il y a même plutôt confirmation.

XIII. — *Chaleur latente et chaleur spécifique des métaux liquides.*

Jusqu'à présent, dans l'étude de la chaleur latente, je n'ai considéré que des substances non métalliques; j'examinerai maintenant les métaux.

J'ai employé les mêmes procédés que pour les sels; seulement, comme ici on n'avait pas à craindre la dissolution,

on laissait l'eau du calorimètre pénétrer dans la boîte lorsque le métal était solidifié et un peu refroidi, ce qui abrégeait beaucoup l'expérience. Comme le niveau baissait alors dans le calorimètre, la vitesse de refroidissement diminuait un peu; on a tenu compte de cette diminution.

Le refroidissement du métal pendant la manœuvre pour le plonger dans le calorimètre, était connu par une expérience préalable, qui consistait à détourner l'étuve de dessus la lampe, et à suivre la marche du thermomètre plongé dans l'ampoule. On voyait, par exemple, que quand cette marche était devenue régulière, 680 grammes de plomb baissaient de 2 degrés en trois secondes vers 350 degrés. D'après cela, en opérant sur cette masse, vers cette température, la manœuvre de l'immersion durant environ quatre secondes, on retranchait 3 degrés sur la lecture faite quand le thermomètre était stationnaire.

Les points de fusion ont été déterminés avec des thermomètres en cristal de Choisy-le-Roi, dont on a ramené l'indication à celle du thermomètre à air, au moyen de la Table de M. Regnault. Cette Table a été un peu prolongée pour atteindre le point de fusion du zinc. Les thermomètres pouvaient aller jusqu'à 460 degrés, par une disposition que j'ai fait connaître dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*.

Le tableau suivant résume treize expériences faites sur l'étain, le bismuth, le plomb et le zinc; on déduit de ces expériences la chaleur spécifique C à l'état liquide, et la chaleur latente l. Le calcul de l pour le zinc suppose $C = 0,105$, ce qui ne peut pas s'éloigner beaucoup de la vérité, puisque $c = 0,09555$. (Pour la notation et les formules, voir la première partie, pages 318, 319 et 321.) Les calculs sont faits par rapport au thermomètre à air. Le second tableau donne les valeurs moyennes de C et de l déduites du précédent.

Chaleur abandonnée par 1 gramme de métal entre t et t' degrés.

MÉTAL.	NUMÉRO de l'expér.	M	T	T'	a	m	t (mercure).	t (air).	t'	μ	A	DURÉE.	C	l
Étain.........	I.	1023,0	12,329	19,458	— 586,0	231,7	346,0	337,0	19,6	0,86	32,798	41[m]	0,0638	"
Id.........	II.	1020,0	13,535	18,882	— 342,0	207,6	248,5	245,7	19,0	0,83	27,001	37	"	14,157
Id.........	III.	1030,0	12,856	21,533	— 902,7	289,5	342,5	333,9	21,6	1,11	32,759	36	0,0636	"
Id.........	IV.	1000,0	13,536	22,109	— 637,0	315,5	267,2	263,6	22,2	1,21	28,252	30	"	14,348
Bismuth......	I.	1001,2	14,826	25,797	—1306,0	508,2	371,9	360,1	25,9	1,15	23,413	34	"	"
Id.........	II.	1010,0	15,377	26,833	—1042,0	601,8	283,0	278,6	26,9	1,35	20,400	33	0,0366	12,580
Id.........	III.	1010,0	15,778	23,374	— 466,0	373,3	294,5	289,5	23,5	1,18	20,944	26	0,0360	12,699
Plomb........	I.	1010,0	15,724	24,642	—1008,0	606,2	362,8	352,0	24,8	1,18	15,865	32	0,0402	5,364
Id.........	II.	1021,6	13,823	20,263	— 573,6	353,2	451,2	430,3	20,5	0,9	19,156	40	"	"
Id.........	III.	1030,0	16,500	27,024	— 92,0	683,0	344,7	335,9	26,5	1,8	15,175	14	0,0402	5,375
Zinc ordinaire.	I.	1010,0	14,918	22,338	— 778,0	120,9	444,0	424,4	22,4	0,7	66,050	39	"	27,60
Id.........	II.	1020,0	12,190	23,723	—1244,0	187,7	447,0	426,7	23,8	1,04	66,956	43	"	28,36
Zinc distillé..	III.	1020,0	15,709	30,760	— 262,0	229,0	447,5	427,2	30,8	1,02	66,43	23	"	28,43

Point de fusion, chaleur spécifique et chaleur latente.

DÉSIGNATION du métal.	POINT DE FUSION sur le thermomètre		CHALEUR SPÉCIFIQUE à l'état		CHALEUR latente.	LIMITES pour l'état liquide
	à mercure.	à air.	solide.	liquide.		
Étain.....	235,0°	232,7°	0,05623	0,0637	14,252	250° et 350°
Bismuth ..	270,5	266,8	0,0308	0,0363	12,640	280 et 380
Plomb....	334,0	326,2	0,0314	0,0402	5,369	350 et 450
Zinc.....	433,3	415,3	0,09555	"	28,13	"

Les chaleurs spécifiques à l'état solide sont celles trouvées par M. Regnault entre 0 et 100 degrés. Le point de fusion 433,3 est pour le zinc distillé ; pour le zinc du commerce, j'ai trouvé 434.

Un fait remarquable ressort de ce tableau, c'est que, pour les métaux, le passage à l'état liquide n'amène pas de changement notable dans la chaleur spécifique ; l'accroissement qu'on observe est de l'ordre de celui qu'a trouvé Dulong dans les hautes températures pour les métaux qui restent solides. A l'appui de ce résultat, je ferai remarquer que M. Regnault a trouvé, pour la chaleur spécifique de l'atome de mercure à l'état liquide, un nombre qui diffère très-peu de ceux qu'il a obtenus pour les autres métaux à l'état solide.

Pourquoi l'état liquide amène-t-il si peu de différence dans la chaleur spécifique des métaux ? La raison la plus probable, c'est que la liquidité des métaux est fort imparfaite quand on la compare à celle de l'eau, du soufre ou des sels.

Puisqu'on a sensiblement $\delta = 0$ pour les métaux, la formule

$$(160 + t)\delta = l$$

ne se vérifie pas. Cependant j'ai trouvé que la chaleur latente des métaux variait comme celle des autres substances quand on s'arrangeait pour les avoir liquides au-dessous de

leur point ordinaire de fusion. Par exemple, dans l'alliage de d'Arcet, l'étain, le bismuth et le plomb ne se solidifient qu'à 96 degrés ; or, dans ce cas, leur chaleur latente est bien inférieure à celle que nous venons de trouver dans les hautes températures. Il y a plus : c'est qu'on peut assigner la nouvelle chaleur latente par cette même formule

$$(160 + t)\,\delta = l,$$

qui semble d'abord ne pas se vérifier. Il suffit, pour cela, de définir convenablement la liquidité. Dans les substances non métalliques précédemment étudiées, la liquidité est parfaite, et en même temps la chaleur spécifique a pour mesure $c + \frac{l}{160 + t}$. Dans les métaux, la liquidité est imparfaite, et la chaleur spécifique surpasse à peine c. Or, si l'on admet que dans l'état de *véritable liquidité* (qui pourrait avoir lieu, par exemple, avec une moindre attraction moléculaire), la chaleur spécifique des métaux soit aussi $c + \frac{l}{160 + t}$, on rend compte des variations qu'éprouve la chaleur latente avec la température de fusion ; et l'on assigne même numériquement cette chaleur latente, comme nous le verrons pour les alliages véritablement stables, notamment pour l'alliage de d'Arcet.

Je ferai connaître, dans un autre Mémoire, une loi qui règle la chaleur latente des métaux non alliés ; avec cette loi, la chaleur latente d'un métal étant donnée, on peut assigner celle des autres métaux par des expériences où n'intervient nullement la chaleur.

XIV. — *Mesure des chaleurs latentes et des chaleurs spécifiques dans les hautes températures par la méthode du refroidissement.*

Rudberg a mesuré la chaleur latente de quelques métaux en comparant leur refroidissement à celui d'une masse de mercure. Voici un procédé, que je crois plus exact :

Dans une enceinte, dont la température est constante, on suspend une ampoule mince de cristal contenant de l'étain fondu et un thermomètre; la vitesse de refroidissement est donnée par la formule de Dulong et Petit,

$$(A) \qquad u = m(a^{T} - 1) + nT^{b}.$$

m et n sont deux coefficients constants; T est l'excès de température; $a = 1,0077$, $b = 1,233$. MM. de la Provostaye et Desains ont dernièrement vérifié cette formule pour le cas d'une enveloppe vitreuse; il n'y a pas alors de variation dans le coefficient m. u est ici compté en calories; ce qui est permis, puisque la formule se vérifie également, soit qu'on tienne compte ou non des changements de capacité du mercure (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XVI, page 422); seulement m et n n'ont pas la même valeur dans les deux cas.

T restant fixe pendant presque tout le temps que l'étain met à se solidifier, on a là directement une valeur de u qu'on peut regarder comme très-exacte; c'est

$$(B) \qquad u = \frac{pl + (pc + \mu)\Delta T}{\Delta t}.$$

p est le poids de l'étain, l sa chaleur latente, c sa chaleur spécifique, μ l'équivalent du thermomètre et de l'ampoule, ΔT la variation de l'excès de température pendant le dégagement de l, Δt le temps de ce dégagement. Voici les données d'une expérience : $p = 49^{gr},4$, $l = 14,3$, $c = 0,06$ aux températures voisines du point de fusion, soit à l'état solide, soit à l'état liquide : $\mu = 0,55$, $\Delta T = 8°$, $\Delta t = 301''$; d'où $u = 2,4403$. Le point de fusion de l'étain est 232°,7 : le thermomètre est resté fixe environ 200 secondes à cette température; pendant le reste de Δt il a varié de 4 degrés, tant en dessus qu'en dessous. D'après cela, j'admets 232,7 pour température moyenne; et, comme la température ambiante était de 13°,7, à très-peu près, cela donne T = 219.

Je détermine maintenant, à l'aide de la loi de Newton, entre des limites resserrées, une seconde valeur de u dans le voisinage de 100 degrés. En désignant par v la vitesse de refroidissement en degrés, on a

$$v = \frac{T}{\tau} \log \frac{T_0}{T_1} = aT,$$

T_0 et T_1 étant deux excès séparés par le temps τ, et T étant, à peu près, la moyenne entre T_0 et T_1.

Je m'assure d'abord que, dans l'intervalle considéré, l'intégrale de l'équation représente bien la marche du refroidissement, c'est-à-dire reproduit exactement les excès de température donnés par l'expérience. Cette intégrale est $\log T = \log T_0 - at$; or avec les valeurs $T_0 = 100$, $T_1 = 78$, $\tau = 97''$, on obtient $a = 0,00256$; puis pour $t = 45''$ il vient $T = 89$, ce qui est en effet la valeur donnée par l'expérience. Je conclus que, pour cet excès de 89 degrés, on a $v = 0,22784$; d'où $u = (pc + \mu)v = 0,7722$, en prenant $c = 0,0563$.

Déterminant les deux constantes m et n à l'aide des deux couples de valeurs de u et de T que nous venons d'avoir, on trouve $\log m = \bar{2},8111012$ et $\log n = \bar{3},4468486$.

On est en état maintenant d'assigner, avec la formule (A), la chaleur perdue par l'ampoule pendant que sa température reste stationnaire à une température quelconque, au moins depuis 300 degrés. Or, si l'on remplace l'étain par un autre métal fondu, la température va rester stationnaire pendant le dégagement de la chaleur latente, qui pourra être ainsi mesurée; l'équation (B) donne pour cela

$$l = \frac{u\Delta t}{p} - \left(c + \frac{\mu}{p}\right)\Delta T.$$

Voici une expérience de vérification sur le bismuth. On avait $p = 65,7$; le dégagement de la chaleur latente a duré 284 secondes : pendant les 210 premières, le thermomètre est resté, à très-peu près, fixe. Il était donc à $266°,8$, qui

est le point de fusion ; ensuite, pendant que le reste de la chaleur latente se dégageait, le thermomètre a baissé de $22^o,6 = \Delta T$; dans cette deuxième période on avait donc une température moyenne de $261^o,8$. La température ambiante étant de 12 degrés, on a eu un excès $T_1 = 255$ degrés pour l'intervalle $\Delta t_1 = 210$ secondes, et un excès $T_2 = 250$ degrés pour $\Delta t_2 = 74$ secondes. En désignant par u_1 et u_2 les vitesses correspondantes tirées de la formule (A), il vient $u\Delta t = u_1 \Delta t_1 + u_2 \Delta t_2$; d'où $l = 12,3$. Le calorimètre donne 12,6; ainsi la différence n'est que de $\frac{1}{40}$.

On s'aperçoit que le dégagement de la chaleur latente est terminé, quand le refroidissement qui était ralenti par ce dégagement prend la marche qu'il doit conserver ensuite. Cette marche consiste en ce que le temps nécessaire pour baisser d'un même nombre de degrés va régulièrement en augmentant ; au contraire, il allait en diminuant pendant que se dégageait le reste de la chaleur latente. Nous verrons plus loin des applications de cette méthode à des cas où l'on ne peut pas employer le calorimètre.

D'après la manière dont plusieurs auteurs présentent la méthode du refroidissement, on pourrait croire qu'elle n'est applicable que dans les limites où la loi de Newton se vérifie; mais, en réalité, la méthode est indépendante de la loi qui règle le refroidissement : et en supposant qu'elle donne des résultats moins exacts pour de grands excès de température, cela ne tient pas à l'inexactitude que présente alors la loi de Newton. Les conditions essentielles de la méthode sont, 1° que les vitesses de refroidissement comptées en calories soient égales, c'est-à-dire qu'il y ait égalité entre les pertes de chaleur dans l'unité de temps pour les deux corps que l'on considère quand l'excès de température reste constant; 2° que les chaleurs spécifiques soient constantes, ou, plus généralement, qu'il y ait un rapport constant entre les équivalents caloriques des deux corps que l'on compare (nous entendons

par équivalents caloriques les quantités de chaleur nécessaires pour produire une variation de 1 degré dans la même partie de l'échelle); enfin que tous les points de chaque corps soient sensiblement à la même température. Si ces conditions sont remplies, la méthode s'applique, quelle que soit la loi du refroidissement.

En effet, soit dT la diminution de l'excès T de température pendant l'instant infiniment petit τ; $\frac{dT}{\tau}$ sera la vitesse de refroidissement comptée en degrés. Soit q l'équivalent calorique de l'un des corps qui se compose, par exemple, d'une ampoule de verre contenant un métal fondu et un thermomètre; $\frac{q\,dT}{\tau}$ sera la vitesse de refroidissement du système comptée en calories. Pour l'autre corps éprouvant le même abaissement dT, on aura $\frac{q'dT}{\tau}$. En désignant par q, q_1, q_2,..., les équivalents caloriques de l'un des corps, équivalents qui peuvent changer pour les différentes valeurs de dT, mais qui conservent toujours le même rapport avec les équivalents q' q'_1 q'_2,..., qui se rapportent à l'autre corps, on a, par la deuxième condition,

$$\frac{q}{q'}=\frac{q_1}{q'_1}=\frac{q_2}{q'_2}\cdots=\text{constante}=a.$$

La première condition entraîne l'égalité $\frac{q}{q'}=\frac{\tau}{\tau'}=a$; c'est-à-dire qu'on a

$$\frac{\tau}{\tau'}=\frac{\tau_1}{\tau'_1}=\frac{\tau_2}{\tau'_2}\cdots=a,$$

τ_1, τ'_1, τ_2, τ'_2,... désignant les temps infiniment petits nécessaires à la variation dT dans les différentes périodes du refroidissement. Les proportions continues donnent

$$\frac{q}{q'}=\frac{q+q_1+q_2\ldots}{q'+q'_1+q'_2\ldots}=\frac{Q}{Q'},\quad \frac{\tau}{\tau'}=\frac{\tau+\tau_1+\tau_2\ldots}{\tau'+\tau'_1+\tau'_2\ldots}=\frac{t}{t'},$$

d'où

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{t}{t'};$$

c'est-à-dire que les quantités totales Q et Q′ de chaleur perdues pendant un refroidissement d'un même nombre de degrés, sont entre elles comme les temps t et t' employés au refroidissement par les deux corps que l'on considère.

Maintenant soient $Q = pc + \mu$, $Q' = p'c' + \mu$; p, p' désignant les poids des deux substances, c, c' leurs chaleurs spécifiques, μ l'équivalent du vase et du thermomètre : on a

$$\frac{pc + \mu}{p'c' + \mu} = \frac{t}{t'},$$

qui est l'équation avec laquelle on calcule la chaleur spécifique par la méthode du refroidissement; on y arrive, comme on voit, sans faire intervenir la loi de Newton.

Les conditions essentielles de la méthode sont remplies quand on opère sur de petites masses métalliques fondues dans une ampoule de verre; l'expérience pour mesurer la chaleur latente du bismuth vérifie en particulier la première condition, que les vitesses de refroidissement, comptées en calories, sont égales quand les circonstances sont les mêmes. Voici d'ailleurs deux vérifications sur les alliages de d'Arcet et de Rose *à l'état liquide*. La marche du refroidissement a montré d'abord que, dans cet état, il n'y avait pas de changement brusque dans leur chaleur spécifique. On opérait sur $49^{gr},4$ d'étain et $67^{gr},9$ d'alliage de d'Arcet dans une ampoule de cristal dont l'équivalent, avec la partie plongée du thermomètre, était $0^{cal},5$. L'étain a mis 281 secondes à descendre de $215^{\circ},2$ à 105 degrés, dans une enceinte d'eau dont la température était à 10 degrés; l'alliage a mis 260 secondes. En prenant $c = 0,058$ pour la chaleur spécifique de l'étain vers 150 degrés, la formule donne $c' = 0,038$ pour celles de l'alliage. Or le calorimètre, comme nous le verrons tout à l'heure, donne un peu moins de 0,039 vers 200 degrés.

Pour $58^{gr},79$ d'alliage de Rose entre $215^{\circ},2$ et 116 degrés, on a eu $t' = 210$ secondes; pour l'étain $t = 235$: de là on tire $c' = 0,0419$; le calorimètre donne 0,0422 vers 200 degrés ; par conséquent, la méthode actuelle donne une grande approximation. Nous en verrons des applications à des cas où les autres méthodes sont en défaut.

XV. — *Chaleur spécifique des alliages à l'état liquide.*

J'ai déterminé ces chaleurs spécifiques par la méthode des mélanges en opérant comme pour les métaux ; seulement l'ampoule contenant l'alliage était immédiatement plongée dans l'eau du calorimètre, quand la température ne dépassait pas 150 degrés. Le tableau suivant résume treize expériences faites sur quatre alliages dont les points de fusion offrent une grande netteté, ce qui est rare ; ces températures de fusion sont représentées par τ. Je ferai remarquer que quand on agite vivement le thermomètre, les points de fusion des alliages de d'Arcet et de Rose s'élèvent de 1 degré environ.

Chaleur abandonnée par 1 gramme d'alliage entre t et t' degrés.

ALLIAGE.	NUMÉRO de l'expér.	M	T	T'	*a*	*m*	*t* (mercure).	*t* (air).	*t'*	μ	A	DURÉE.	C
$Bi^3Pb^3Sn^2$.	I.	1030	15,465	23,825	— 618	434,3	348,8	339,6	23,9	1,29	20,323	28^m	0,0392
Alliage de d'Arcet ou de Newton :	II.	1030	14,810	23,840	— 325	471,4	341,4	332,9	24,0	0,92	19,802	25	0,0385
	III.	1056	10,489	19,695	—1123	839,6	137,0	136,7	20,0	2,73	12,539	27	"
$\tau = 96^o$.	IV.	1056	10,494	15,544	— 746	511,0	107,0	107,0	15,6	2,41	11,463	32	"
Bi^3PbSn^3...	I.	1030	12,191	23,382	— 732	535,5	350,5	341,1	25,0	1,58	21,946	40	0,0412
Alliage de Rose :	II.	1030	14,091	22,454	— 953	429,0	325,0	318,0	23,0	1,20	21,464	70	0,0432
$\tau = 94^o$.	III.	1200	11,838	18,048	— 42	561,3	119,1	119,0	18,1	1,60	13,062	29	"
Bi^3Pb^3..............	I.	1030	13,344	21,076	—1059	520,8	362,3	351,7	21,4	1,50	16,470	60	0,0350
$\tau = 122^o,4$.	II.	1030	13,642	20,496	—1046	476,0	354,3	345,4	20,7	1,10	16,269	67	0,0350
	III.	1200	11,547	15,781	+ 21	521,5	144,4	144,1	16,0	1,40	9,365	33	"
Bi^3Sn^4.......... ...	I.	1030	14,844	21,988	— 366	328,2	271,2	267,4	22,3	0,75	22,968	49	0,0456
$\tau = 135,3$.	II.	1030	16,387	26,493	—1173	484,2	278,4	274,3	27,0	1,70	23,036	43	0,0452
	III.	1200	13,274	19,572	—1036	480,0	146,0	145,7	19,6	1,48	17,532	75	"

Nous réunirons dans un tableau, en les représentant par C, les chaleurs spécifiques moyennes des alliages à l'état liquide. D'après les limites entre lesquelles on les a prises, on aura ainsi les chaleurs spécifiques vers 220 degrés.

Il résulte des expériences de M. Regnault et de celles que l'on verra plus loin, que dans les basses températures, c'est-à-dire au-dessous de 50 degrés, la chaleur spécifique d'un alliage ne diffère pas sensiblement de celle qu'aurait un simple mélange fait dans les proportions de l'alliage. Je dis maintenant qu'il en est de même pour les alliages à l'état liquide. Désignons par k et K les chaleurs spécifiques d'un mélange fait dans les proportions de l'alliage avec les métaux solides, puis avec les métaux liquides. La moyenne $\frac{k+K}{2}$ sera la chaleur spécifique du mélange vers 200 degrés; or on trouve à très-peu près $\frac{k+K}{2} = C$, comme le montre le tableau suivant. A la rigueur, on a $\frac{k+K}{2} < C$; mais la différence est extrêmement petite, et d'ailleurs on explique cette différence en observant que $\frac{k+K}{2}$ répond à 200 degrés, tandis que C répond à 220 degrés. Ainsi on peut conclure que la chaleur spécifique des alliages liquides ou des métaux séparés serait la même à la même température. Nous mettons ici de côté les anomalies qui peuvent avoir lieu près du point de fusion.

DÉSIGNATION de l'alliage.	k	K	$\frac{1}{2}(k+K)$	C	$C-\frac{1}{2}(k-K)$
$Bi^8Pb^2Sn^2$......	0,0356	0,04256	0,003908	0,03895	− 0,00013
Bi^2PbSn^2......	0,03785	0,04447	0,04116	0,04219	+ 0,00103
Bi^3Pb^2........	0,03106	0,03784	0,03444	0,03503	+ 0,00059
Bi^8Sn^4.........	0,0415	0,04792	0,04447	0,04540	+ 0,00070

XVI. — *Chaleur dégagée lors de la formation des alliages.*

J'ai constaté qu'il se dégage de la chaleur quand on mêle deux métaux fondus. Une ampoule de verre, contenant du plomb fondu, est maintenue à une température fixe dans une petite étuve de tôle chauffée par une lampe à alcool. Dans ce plomb se trouve un gros tube de verre contenant du bismuth fondu; le fond du tube étant très-mince, on le brise par le choc d'un fil de fer; les métaux se mêlent, et à l'instant il se produit une élévation de température d'une trentaine de degrés : bientôt après, l'appareil redescend à la température primitive. C'est surtout avec le bismuth et le plomb que le phénomène est bien marqué; avec le bismuth et l'étain, le dégagement de chaleur est peu sensible.

On serait tenté de croire que la chaleur qui se dégage lors de la formation des alliages est *produite* par l'action chimique; mais je ne pense pas qu'il y ait ici une véritable production de chaleur. Les alliages solidifiés et revenus à la température ordinaire ont la même chaleur spécifique que les métaux constituants, c'est-à-dire que pour chaque degré d'abaissement ils perdent la même quantité de chaleur que perdraient les métaux séparés; d'après cela, et comme on ne connaît pas de changement d'état produit par un refroidissement ultérieur, il est naturel d'admettre qu'ils contiennent la même quantité de chaleur totale. Maintenant, qu'on prenne, à la température de 20 degrés, l'alliage $Pb^2 Bi^3$ d'une part, et d'autre part les métaux séparés, on trouvera que pour atteindre la température de 330 degrés, il faut donner $19^{cal},570$ aux métaux, et seulement 15,748 à l'alliage; soit 3,826 de moins. Il est clair, d'après cela, que si on mêle les métaux, on doit s'attendre à une élévation de température, à cause de ces $3^{cal},826$ qui se trouvent de trop pour la constitution de l'alliage. Ainsi, pour

expliquer l'élévation de température que l'on observe, il n'est pas nécessaire de supposer qu'il y ait là création de chaleur; il n'y a qu'un simple dégagement de la chaleur qui se trouvait en plus dans les métaux séparés. Ce qui confirme cette manière de voir, c'est que l'élévation de température paraît proportionnelle à la chaleur que l'on trouve en plus dans les métaux : par exemple, pour Bi^3Sn^4, il n'y a pas 1 calorie de différence dans l'alliage et dans les métaux; aussi l'élévation de température est-elle peu sensible.

Cette chaleur qui se trouve en plus dans les métaux séparés se calcule aisément au moyen des expériences sur la chaleur abandonnée par les métaux et les alliages. Soit A la chaleur contenue dans l'unité de poids d'un alliage entre les températures t et t' qui comprennent le point de fusion; soient c et C les chaleurs spécifiques à l'état solide et à l'état liquide : la chaleur contenue entre 330 et 20 degrés est

$$A - C(t - 330) + c(t' - 20).$$

Appliquant la même formule à chacun des métaux, et calculant la chaleur M contenue entre les mêmes limites dans 1 gramme de ces métaux pris dans les proportions de l'alliage, on a le tableau suivant :

ALLIAGE.	A	M	DIFFÉRENCES.
$Bi^2Pb^2Sn^2$	19,969	21,878	1,909
Bi^2PbSn^2	21,875	23,411	1,743
Bi^2Pb^2	15,748	19,570	3,826
Bi^3Sn^4	25,880	26,756	0,851

En résumé, on voit : 1° qu'à la même température, les métaux fondus contiennent plus de chaleur que leurs alliages; 2° que la chaleur qui se dégage lors des combinaisons chimiques n'est pas toujours produite par le fait même de

la combinaison; et qu'en particulier, celle qui se dégage quand on allie le plomb au bismuth provient de ce que, pour exister à la même température, l'alliage n'a pas besoin d'autant de chaleur que les métaux séparés.

Une conséquence importante qui ressort encore du tableau précédent, c'est que la chaleur latente des métaux alliés est moindre que celle des métaux séparés. En effet, les chaleurs spécifiques étant les mêmes, il faut bien que la différence qu'on observe porte sur les chaleurs latentes. Et comme en même temps le point de fusion de chaque métal est abaissé dans l'alliage, nous avons là une analogie évidente avec ce que nous avons vu pour les substances non métalliques: l'eau qui gèle à — 10 degrés dégage moins de chaleur que quand elle gèle à zéro; de même, le bismuth, par exemple, qui se solidifie à 96 degrés, dégage moins de chaleur que quand il se solidifie à 267 degrés.

XVII. — *Décomposition spontanée des alliages après la solidification.*

Rudberg a étudié la décomposition des alliages avant la solidification; il a vu que, dans certains alliages, les différents métaux se séparent plus ou moins complétement pendant le refroidissement, en se solidifiant à des températures différentes; dans d'autres alliages, au contraire, les différents métaux arrivent à un point commun de solidification. Je vais montrer que ces alliages, que l'on croyait stables, se décomposent spontanément après la solidification.

Prenons d'abord l'alliage de d'Arcet. La marche du refroidissement prouve qu'il descend jusqu'au point de solidification sans se décomposer. Après le dégagement de la chaleur latente, l'alliage, devenu solide, continue à descendre tranquillement jusque vers 57 degrés; puis, tout à coup, le thermomètre s'arrête et même remonte de 1 ou 2 degrés. L'ampoule qui contient l'alliage se brise, et un

dégagement de chaleur commence qui entretient la température fixe aussi longtemps que l'avait fait la chaleur latente de fusion. Le dégagement de chaleur continue ensuite encore très-longtemps : on en a la preuve par la lenteur extrême du refroidissement; car la même masse, dans la même ampoule, se refroidit beaucoup plus vite quand on la réchauffe jusque vers 50 degrés, après le dégagement complet de la chaleur latente de la décomposition.

La dilatation qui brise l'ampoule n'est pas un simple effet de la chaleur, c'est une dilatation qui persiste après le refroidissement; la preuve, c'est que le thermomètre n'est plus serré comme auparavant, il joue un peu dans sa place : j'ai constamment observé cet effet. Il paraît que les trois métaux, après la décomposition, occupent un plus grand volume que quand ils sont combinés. La force de la dilatation est assez grande pour déchirer, dans toute sa longueur, un cylindre de cuivre gratté dans lequel on a coulé l'alliage. Mais la tôle résiste; alors la décomposition ne s'opère pas complétement après un simple refroidissement.

Lorsque l'alliage fondu est refroidi brusquement par immersion, dans l'eau par exemple, il passe par la température de 57 degrés et descend même bien au-dessous sans que la décomposition ait le temps de s'effectuer. Cependant il arrive un moment où la disposition des molécules finit par être incompatible avec la température actuelle; alors la décomposition a lieu, et, parce qu'elle a été en quelque sorte reculée, elle se fait avec plus d'énergie, c'est-à-dire dans un temps plus court. La chaleur qui se dégage alors ne ralentit pas seulement le refroidissement, elle occasionne une élévation considérable de température; celle-ci remonte par exemple de 36 à 70 degrés; de sorte que l'alliage qu'on pouvait d'abord manier impunément, se réchauffe spontanément au point de brûler les doigts. C'est une expérience curieuse dans les cours, en opérant sur un cylindre de 3 ou 4 centimètres de diamètre; les premières personnes qui

le prennent après la sortie de l'eau le serrent impunément, mais ensuite le cylindre devient brûlant.

Ce fait du réchauffement spontané de l'alliage de d'Arcet après un refroidissement brusque était connu. M. Berzelius l'expliquait en supposant que l'intérieur de la masse était encore liquide quand l'extérieur était déjà refroidi ; c'était, suivant lui, la chaleur latente dégagée par la solidification de la partie liquide qui réchauffait le reste. Warrington, avec un thermomètre pris dans l'alliage, a prouvé que l'intérieur se refroidissait comme l'extérieur. Il a, de plus, signalé un changement remarquable de texture qui a lieu après le dégagement de la chaleur ; la cassure est tout à fait terne, tandis qu'auparavant elle était parfaitement brillante.

A la preuve d'une décomposition de l'alliage, j'ajouterai que la chaleur spécifique, après le dégagement complet de la chaleur due au changement de constitution, devient précisément celle d'un mélange des trois métaux, tandis qu'auparavant elle était fort différente.

Cette chaleur spécifique que présente l'alliage depuis le moment où la solidification est terminée jusqu'à celui où la décomposition commence, ne peut pas se mesurer par la méthode des mélanges. Je l'ai mesurée par la méthode du refroidissement, dont j'ai parlé plus haut, après avoir constaté, par la marche du thermomètre, qu'elle était sensiblement constante dans un intervalle d'au moins 30 degrés, entre 88 et 58 degrés. Dans une ampoule de verre dont l'équivalent avec le thermomètre était 0,55, 67gr,9 d'alliage ont mis 239 secondes à descendre de 86°,6 à 58°,7. 49gr,4 d'étain ont mis 205 secondes ; cela donne, pour la chaleur spécifique, 0,0489, nombre fort différent de 0,0375 qu'on trouve après la décomposition.

L'alliage de Rose se comporte comme l'alliage de d'Arcet ; j'ai trouvé 0,0491 pour sa chaleur spécifique à l'état solide après la solidification entre 87°,6 et 53°,6. Après la décomposition, elle se réduit à la moyenne des trois métaux.

Les alliages Bi^3Pb^2 et Bi^3Sn^4 sont encore moins stables que les précédents. Ceux-ci au moins persistent pendant quelque temps avec l'état solide, mais la décomposition de Bi^3Pb^2 et de Bi^3Sn^4 commence pendant la solidification même ou immédiatement après. Du reste, la décomposition peut se constater soit par la fracture de l'ampoule résultant de la dilatation due au changement de constitution, soit parce que le thermomètre intérieur remonte après un refroidissement brusque de l'alliage, soit enfin par le dégagement de chaleur qui a lieu pendant que la décomposition se continue. Ce dégagement de chaleur se reconnaît à ce qu'il faut un temps plus long pour descendre à la température ordinaire après la fusion, que si, une fois la décomposition terminée, on réchauffe simplement l'alliage sans le fondre. Par exemple, 56gr,9 de l'alliage Bi^3Sn^4, qui fond à 135°,3, ont mis, immédiatement après la fusion, 723 secondes pour descendre de 104°,7 à 33 degrés; ensuite le même alliage, réchauffé dans la même ampoule jusque vers 110 degrés, a parcouru le même intervalle en 653 secondes seulement, ce qui fait une différence de 70 secondes. J'ai constaté qu'on ne voyait rien de pareil avec les substances qui ne se décomposent pas; l'étain qui vient d'être fondu ne se refroidit pas plus lentement que quand il a été simplement chauffé.

D'après ce que nous venons de voir, il paraît que les combinaisons entre les métaux n'ont qu'une existence momentanée et limitée à certaines températures, du moins à l'état solide; et il est douteux que les alliages, après un refroidissement complet, puissent être regardés comme autre chose que de simples mélanges: les proportions atomiques, les changements de couleur ou d'élasticité ne suffisent pas pour décider la question; il faudrait des caractères tirés soit de la cristallisation, soit de la chaleur spécifique, pour être assuré que tel alliage est une véritable combinaison.

XVIII. — *Chaleur spécifique des alliages solides à l'état stable.*

M. Regnault, dans son travail sur les chaleurs spécifiques, établit que la chaleur spécifique des alliages à une distance un peu grande de leur point de fusion est exactement la moyenne des chaleurs spécifiques des métaux qui les composent. Cependant il signale une classe d'alliages qui s'écarte de cette loi; cette classe comprend les alliages qui fondent vers 100 degrés ou à quelques degrés au-dessus; leur capacité calorifique est beaucoup plus grande que la moyenne. Il est probable, dit M. Regnault, que ces alliages présenteraient une divergence moins grande si on les examinait entre 0 et 50 degrés. J'ai fait cette vérification, et, conformément au principe posé par M. Regnault, j'ai trouvé qu'à la température ordinaire ces alliages avaient la même chaleur spécifique qu'un simple mélange des métaux constituants.

Restait à reconnaître la cause de l'anomalie présentée par ces alliages, quand on détermine leur chaleur spécifique en partant d'une température voisine du point de fusion. La grande capacité calorifique qu'on leur trouve alors ne vient pas, comme on pourrait le croire, de ce que l'alliage contient déjà une partie de la chaleur latente de fusion; elle vient de ce que l'alliage cède au calorimètre de la chaleur résultant de sa décomposition. On n'a pas besoin d'aller jusqu'à la fusion pour que la recomposition se fasse, au moins en partie; cette recomposition commence dès qu'on a atteint une certaine température, et elle fait de grands progrès si l'alliage est maintenu pendant deux heures, par exemple, à quelques degrés au-dessous de son point de fusion. Quand ensuite on vient à le plonger dans le calorimètre, la chaleur résultant de la décomposition se dégage et fait croire à une capacité calorifique énorme.

Je me suis assuré que les choses se passaient ainsi, en

mesurant la chaleur spécifique des alliages à partir de différentes températures. La principale difficulté était de chauffer les alliages à des températures bien fixes, inférieures à 100 degrés. J'ai employé pour cela une petite étuve, dont la description est donnée page 162. Il est facile de maintenir dans cette étuve telle température que l'on veut, depuis 100 degrés jusqu'à la température ambiante. L'alliage était coulé en un cylindre qu'on soutenait par un crochet et un fil de laiton; d'autres fois, un thermomètre était engagé dans le cylindre; on chauffait tantôt dans l'étuve sèche, tantôt dans l'étuve pleine d'eau. La chaleur α, perdue pendant la manœuvre pour l'immersion, a été calculée comme pour le phosphore; quand l'alliage apportait de l'eau, on prenait $\alpha = 0$ par compensation. Voici le tableau de six expériences faites sur l'alliage de d'Arcet, dont le point de fusion est à 96 degrés.

Chaleur spécifique de l'alliage de d'Arcet entre t et θ degrés.

NUMÉRO de l'expérience.	M	T	θ	a	x	m	t	μ	c	DURÉE
I.	1170	19,215	24,717	— 49,0	30	846,5	94,9	3,67	0,1054	23[m]
II.	1150	17,747	22,515	— 54,6	10	1045,8	95,5	1,7	0,0710	26
III.	1200	18,198	22,121	— 54,4	10	663,9	94,0	1,7	0,0690	18
IV.	1050	10,284	14,392	—335,5	0	1076,9	81,5	0,06	0,0598	28
V.	1140	18,338	19,359	2,7	6	1004,5	50,6	0,03	0,0374	16
VI.	1050	10,634	12,171	66,4	0	1174,8	50,6	0,06	0,0377	25

Pour la première expérience, on a versé l'alliage fondu dans un cylindre de cuivre gratté; on a mis un thermomètre dans l'axe, et, après la solidification, le thermomètre marquant 94 degrés, on a mis l'étuve dans le bain qui n'est pas monté à plus de 95°,2. Au bout d'une heure, le thermomètre dans l'alliage étant stationnaire à 94°,9 (toute correction faite), on a plongé dans le calorimètre. De cette manière, on avait supprimé la chaleur latente de fusion, et

conservé celle de décomposition. Aussi a-t-on obtenu $7^{cal},4$ par gramme, tandis que dans l'expérience suivante, l'alliage, préalablement refroidi et réchauffé ensuite jusqu'à 95°,5, n'a donné que $5^{cal},2$. On arrive ainsi à ce résultat paradoxal, que le même corps contient *moins* de chaleur quand sa température est *plus* élevée. Mais la chaleur qui se dégage au moment de la décomposition explique parfaitement ce paradoxe.

La comparaison des expériences I et II est bonne pour mettre en évidence la chaleur due à la décomposition; mais elle n'en donnerait pas la mesure exacte, qui est de 3 calories au moins. Ici on ne trouve que $2^{cal},2$, par la raison que l'alliage chauffé à 95°,5 avait éprouvé en partie la recomposition que la fusion eût rendue complète.

Mais même à 81°,5, la recomposition s'est faite en partie; la preuve, c'est que l'expérience IV nous donne une chaleur spécifique encore énorme. Nous savons, par le refroidissement, que la chaleur spécifique entre 88 et 58 degrés n'est que de 0,0489; les expériences V et VI nous prouvent qu'elle n'est que de 0,0375 entre 50 et 12 degrés, et voilà que l'expérience IV nous donne 0,0598 entre 81°,5 et 14 degrés! Il est bien évident qu'il y a eu là de la chaleur due au changement de constitution. Ainsi, les quatre premières expériences ne peuvent pas donner la mesure de la chaleur spécifique; le calorimètre ne peut la mesurer qu'à partir de la température où la constitution de l'alliage est stable. Nous savons que la décomposition s'effectue vers 55 degrés; par conséquent, la recomposition peut commencer dès qu'on s'élève au-dessus de ce point. Les deux dernières expériences sont bonnes parce qu'on n'a pas chauffé au delà de 51 degrés; elles donnent une chaleur spécifique qui diffère peu de 0,0356, chaleur spécifique d'un mélange des trois métaux dans les proportions de l'alliage.

Je joins ici, pour quelques autres alliages, les chaleurs

spécifiques prises à différentes distances du point de fusion; k désigne la chaleur spécifique d'un mélange des métaux dans les proportions de l'alliage; τ est le point de fusion.

Chaleur spécifique des alliages à l'état solide.

DÉSIGATION de l'alliage.	τ	M	T	θ	a	α	m	t	μ	c	k
$Bi^8 Pb^2$...	122,4	1198,4	15,196	16,505	— 6,6	0	551,9	99,0	1,7	0,0317	0,03106
Id.....	122,4	1198,4	14,857	16,180	+12,2	0	551,9	98,6	1,7	0,0316	0,03106
$Bi^8 Sn^4$...	135,3	1200,0	14,859	16,507	+66,7	0	516,0	98,6	0,03	0,0450	0,0415
$Bi Pb Sn^2$.	145?	1200,0	16,027	16,666	— 5,3	0	492,5	53,1	0,06	0,0429	0,04012
Id....	145?	1200,0	18,560	19,095	—10,9	6	492,5	51,7	0,06	0,0417	0,04012

Pour l'alliage $Bi Pb Sn^2$, M. Regnault a trouvé

$$c = 0,04476$$

entre 98 et 10 degrés; c'est un alliage qui se décompose déjà à l'état liquide; il n'est parfaitement fondu que vers 145 degrés, et sa solidification ne s'achève qu'un peu au-dessous de 120 degrés.

XIX. — *Chaleur latente de fusion et de décomposition des alliages.*

Les alliages de d'Arcet et de Rose parcourant au moins une trentaine de degrés au-dessous de leur point de fusion sans se décomposer, il semble qu'on pourrait mesurer leur chaleur latente de fusion avec le calorimètre. Je l'ai essayé; mais quand on maintient l'alliage pendant une ou deux heures à quelques degrés au-dessous de son point de fusion, la décomposition se fait en partie.

La méthode du refroidissement trouve ici son application; nous avons vérifié, précédemment, qu'elle donnait une mesure très-approchée. En opérant sur 67gr, 9 d'alliage de d'Arcet, le dégagement de la chaleur latente a duré

510 secondes, pendant lesquelles la température a varié de 100°,3 à 87°,3. Pour avoir la température moyenne pendant cet intervalle, il faut multiplier chaque température par sa durée et diviser par le temps total; on trouve ainsi 95 degrés. Et comme la température ambiante était de 13 degrés, il vient T = 82 degrés pour l'excès de température; et, par suite, $u = m(a^T - 1) + n T^b = 0{,}6973$ pour la vitesse de refroidissement. Maintenant, puisqu'on a

$\Delta t = 510''$, $p = 67^{gr},9$, $c = 0{,}0489$, $\mu = 0{,}55$ et $\Delta T = 13°$,

on trouve, pour la chaleur latente,

$$l = \frac{u \Delta t}{p} - \left(c + \frac{\mu}{p}\right) \Delta T = 4{,}496.$$

Pour l'alliage de Rose, le dégagement de la chaleur latente n'est pas aussi net que pour l'alliage de d'Arcet. Vers 110 degrés, il y a un moment d'arrêt dans le thermomètre, qui remonte même un peu. Il se fait là probablement une décomposition partielle de l'alliage; mais la presque totalité de la chaleur latente se dégage vers 94 degrés. En opérant sur $58^{gr},66$, le thermomètre qui était descendu à 93 degrés est remonté à 94 degrés; puis il a oscillé, de manière qu'il a mis 421 secondes à descendre de 93 degrés à 88°,6, point où le dégagement de la chaleur latente a été terminé. En faisant le produit des températures par leur durée, on trouve 93°,16 pour la température moyenne pendant les 421 secondes. La température ambiante étant de 12 degrés, il vient T = 81,2; on a d'ailleurs $p = 58{,}66$, $c = 0{,}049$, $\mu = 0{,}55$, $\Delta T = 4{,}4$; donc $l = 4{,}687$, nombre sans doute un peu faible à cause de la décomposition partielle qui a précédé le dégagement de la chaleur latente.

Quant aux alliages $Bi^3 Sn^4$, $Bi^3 Pb^2$, la chaleur latente de décomposition commence à se dégager en même temps que celle de fusion; il n'y a pas d'arrêt intermédiaire, il est donc impossible d'assigner la chaleur latente de fusion.

La chaleur latente de décomposition des alliages de d'Arcet et de Rose peut se déterminer par soustraction. Soient A la chaleur abandonnée par 1 gramme d'alliage entre t et t'^{o}, τ le point de fusion, θ la température où la décomposition commence, C, c' c les chaleurs spécifiques entre t et τ, τ et θ, θ et t'; l et λ les chaleurs latentes de fusion et de décomposition; on a :

$$C(t-\tau)+l+c'(\tau-\theta)+\lambda+c(t-t')=A;$$

pour l'alliage de d'Arcet,

$$C=0{,}03895,\quad c'=0{,}0489,\quad c=0{,}0375,$$
$$t=119,\quad \tau=96,\quad \theta=56,\quad t'=20,\quad l=4{,}496,\quad A=12{,}539;$$

donc

$$\lambda=3{,}148.$$

Pour l'alliage de Rose, on trouve approximativement $\lambda=2{,}8$.

Nous avons fait remarquer (page 148) que la chaleur latente d'un métal était plus petite quand il se solidifiait à une température plus basse; nous allons voir maintenant que cette chaleur latente plus petite peut se calculer par la formule

$$(160+t)\delta=l.$$

Nous partons du principe que, si la liquidité des métaux était comparable à celle de l'eau, du soufre et des sels, leur chaleur spécifique à l'état liquide serait $C=c+\frac{l}{160+\tau}$, c désignant la chaleur spécifique à l'état solide, l la chaleur latente de fusion et τ le point de fusion. Par suite, on aurait $\delta=C-c=\frac{l}{160+\tau}$. Représentons par δBi, δPb, δSn cette valeur pour 1 atome de bismuth, de plomb et d'étain; la chaleur latente de l'alliage de d'Arcet sera

$$(160+96)\left(\frac{3\,\delta\mathrm{Bi}+2\,\delta\mathrm{Pb}+2\,\delta\mathrm{Sn}}{3\,\mathrm{Bi}+2\,\mathrm{Pb}+2\,\mathrm{Sn}}\right)=6{,}369.$$

L'expérience donne 4,496; mais nous savons qu'il se dégage $1^{cal},909$ au moment de la formation de l'alliage (page 147) : or, si l'on retranche cette quantité de 6,369, on tombe sur 4,460, qui diffère bien peu du résultat donné par l'expérience. D'après cela, il paraît que la formule s'applique aux métaux, avec la condition qu'on tiendra compte de la chaleur perdue au moment de la combinaison.

Cette condition est d'ailleurs toute naturelle. Car représentons par CBi, CPb, CSn les chaleurs spécifiques d'un atome de chaque métal calculées par la formule

$$C = c + \frac{l}{160 + \tau},$$

qui s'applique au cas de la véritable liquidité. La chaleur contenue dans 1 gramme d'alliage, un instant avant la solidification, serait

$$(160 + 96)\left(\frac{3\,\mathrm{CBi} + 2\,\mathrm{CBb} + 2\,\mathrm{CSn}}{3\,\mathrm{Bi} + 2\,\mathrm{Pb} + 2\,\mathrm{Sn}}\right) = (160 + 96)\,\mathrm{K},$$

si l'alliage n'avait rien perdu. Mais comme il se dégage $1^{cal},909$, on a seulement $(160 + 96)\,\mathrm{K} - 1,909$. La chaleur contenue à l'état solide à la même température est $(160 + 96)\,k$; la chaleur latente est la différence des chaleurs contenues à l'état liquide et à l'état solide à la même température; c'est donc $(160 + 96)\,\Delta - 1,909 = 4,460$ conformément à l'expérience. Je ferai remarquer ici que, dans le tableau des produits des poids atomiques par les chaleurs spécifiques (Mémoire de M. Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, 2[e] série, t. LXXIII, p. 62), on donne $c\mathrm{Bi} = 0,45034$; c'est une faute d'impression qui a été généralement reproduite dans les Traités de Physique; il faut lire 0,41029.

Pour l'alliage de Rose, on a

$$(160 + 94)\,\Delta - 1,743 = 5,12.$$

L'expérience donne 4,69; mais nous avons vu que cette dernière valeur devait être trop faible à cause d'une décomposition partielle que présente cet alliage avant la solidification; décomposition accusée par un arrêt du thermomètre vers 110 degrés.

On peut encore calculer approximativement la chaleur latente de décomposition par la même formule

$$(160 + t)\,\delta = \lambda;$$

elle se dégage vers 60 degrés, ainsi $t = 60$. Quant à δ, c'est la différence entre les chaleurs spécifiques avant et après la décomposition : ainsi, pour l'alliage de d'Arcet,

$$\delta = 0,0489 - 0,0356 = 0,0133;$$

d'où

$$\lambda = 2,926.$$

L'expérience donne 3,148; la différence n'est pas de $\frac{1}{10}$ de la valeur. Nous prenons ici la chaleur spécifique moyenne des métaux comme celle de l'alliage après la décomposition complète.

Le calcul que l'on vient de faire revient à dire : Si l'alliage ne se décomposait pas, la chaleur totale qu'il contient à 60 degrés serait $(160 + 60) \times 0,0489$; d'autre part, l'alliage décomposé ne contient, à cette même température, que $(160 + 60) \times 0,0356$ calories. La chaleur latente de décomposition est la différence de ces deux quantités; c'est donc $2^{\text{cal}},926$. Dans tout cela nous raisonnons comme si le zéro absolu était bien à 160 degrés au-dessous du zéro ordinaire, et l'on voit que l'on arrive ainsi à des résultats qui s'accordent avec les faits.

Pour l'alliage de Rose, on aurait

$$\delta = 0,0491 - 0,03785 = 0,01125;$$

d'où

$$\lambda = 2,475.$$

L'expérience donne, approximativement, 2,8, quand on prend $l = 4,687$, nombre que nous savons être trop faible. Si l'on prend $l = 5,12$, comme le donne la formule, il vient $\lambda = 2,367$, nombre qui diffère à peine de celui que nous venons de trouver.

Ainsi, en résumé, la formule

$$(160 + t)\delta = l$$

s'applique, dans certains cas, même à des substances métalliques.

XX. — *Sur le point de fusion des alliages.*

Les *Annales de Poggendorff* (1847, n° 7, page 460) contiennent une Note inédite de Rudberg, d'après laquelle on peut assigner d'avance le point de fusion des alliages. Rudberg pose en principe que, *dans un alliage binaire, chaque métal abandonne la même quantité de chaleur entre son point de fusion et celui de l'alliage*. Soient c' la chaleur spécifique de l'un des métaux, m' sa masse dans l'alliage, τ' son point de fusion, τ celui de l'alliage, t la température : la perte de chaleur pour l'abaissement dt est $m'c'dt$, et entre les limites τ et τ' c'est $m'\int_\tau^{\tau'} c'dt$; pour l'autre métal, c'est $m''\int_\tau^{\tau''} c''dt$. Si ces deux quantités sont égales, si, de plus, c' et c'' sont constants (ou dans un rapport constant), on a

$$m'c'(\tau' - \tau) = m''c''(\tau'' - \tau),$$

relation qui détermine τ, c'est-à-dire le point de fusion de l'alliage.

Rudberg ne donne aucune raison physique du principe d'où il part; il s'attache seulement à montrer que les résultats qu'on en déduit s'accordent avec l'expérience. En effet,

l'accord est remarquable, mais ce n'est pas la Note qui le prouve; au contraire, d'après la Note, on devrait conclure que l'accord n'existe pas. Rudberg, qui écrivait avant les travaux de M. Regnault, admettait que les chaleurs spécifiques des atomes métalliques étaient entre elles dans des rapports simples qui pouvaient différer de l'unité; que, par exemple, celle du bismuth était à celle de l'étain comme 2 est à 3, ce qui est très-loin de la vérité. En outre, quoiqu'il connût la séparation partielle des métaux lors de la solidification de certains alliages, puisque c'est lui qui a signalé cette séparation, il ne l'a pas toujours aperçue. Or il est clair que la règle ne peut pas s'appliquer à des alliages dont les métaux se séparent et se solidifient à des températures différentes. C'est positivement ce qui arrive à l'alliage SnBi que Rudberg prend comme premier exemple. Il trouve $\tau = 136,4$; on a d'ailleurs, pour l'étain, $\tau' = 232,7$; et, pour le bismuth, $\tau'' = 266,8$; d'où $\frac{\tau' - \tau}{\tau'' - \tau} = \frac{96,3}{130,4}$, rapport qui ne diffère pas beaucoup de $\frac{2}{3}$; et comme Rudberg admet que $\frac{m''c''}{m'c'} = \frac{2}{3}$, il en conclut que la règle se vérifie. En réalité, $\frac{m''c''}{m'c'} = \frac{c''\text{Bi}}{c'\text{Sn}} = 1$ sensiblement. Ainsi la règle est loin de se vérifier. Mais je me suis assuré que l'alliage SnBi n'était pas stable; les deux métaux se solidifient en partie séparément, de sorte que l'alliage est pâteux pendant un certain intervalle de température, au lieu de présenter un point de solidification net. Pour avoir un alliage véritablement stable avec un point de solidification bien net, il faut prendre Bi^3Sn^4. Alors on a $\tau = 135,3$, comme nous l'avons vu (page 144); il vient $\frac{\tau' - \tau}{\tau'' - \tau} = \frac{97,4}{131,5} = \frac{3}{4}$ sensiblement, ce qui est aussi le rapport $\frac{m''c''}{m'c'} = \frac{3c''\text{Bi}}{4c'\text{Sn}}$, ou simplement le rapport des nombres d'atomes.

La règle de Rudberg implique qu'on ne peut pas faire un alliage stable en proportions atomiques avec une seule proportion de chaque métal. Car, d'après la loi de Dulong, débarrassée par M. Regnault des exceptions qu'on admettait à tort, on aurait $m'c' = m''c''$, d'où $\tau' = \tau''$; or on ne connaît pas deux métaux qui aient le même point de fusion. Cette conséquence paraît se vérifier; du moins, je n'ai point rencontré d'alliage monoatomique qui fût stable. L'alliage des plombiers Sn Pb est loin de l'être; au lieu d'avoir un point net de solidification, il reste pâteux pendant un intervalle de 76 degrés. Ayant ajouté 1 atome d'étain, j'ai vu l'intervalle se resserrer; enfin avec 3 atomes d'étain contre 1 de plomb, j'ai obtenu un point de solidification bien net à 183°,7 du thermomètre à mercure, soit 182°,8 du thermomètre à air. Cela donne $\frac{\tau' - \tau}{\tau'' - \tau} = \frac{49,7}{143,4}$; c'est presque exactement le rapport de 1 : 3 ou le rapport des nombres d'atomes : voilà donc une seconde vérification de la règle. L'alliage Bi^3Pb^2, que nous avons étudié précédemment, en offre une troisième; car on a $\tau = 122,4$, d'où $\frac{\tau' - \tau}{\tau'' - \tau} = \frac{203,8}{144,4}$, rapport qui diffère peu de $\frac{3}{2}$.

On pourra voir, dans la Note, comment Rudberg étend sa règle aux alliages ternaires; mais cette extension ne me paraît pas exacte.

Étuve pour la détermination des chaleurs spécifiques à différentes températures. Pl. I.

A, étuve proprement dite; c'est un cylindre de fer-blanc fermé pas le bas, et ayant en haut un couvercle à coussin d'air avec une tubulure pour un thermomètre.

b, large bord soudé au cylindre; il sert à le soutenir et à fermer le vase B; il offre une tubulure pour un thermomètre, et deux petits trous pour les tiges de l'agitateur *t*.

Le vase B est rempli d'eau ayant la température qu'on veut maintenir; il est porté par trois pieds dans le vase C. Celui-ci forme simplement un coussin d'air si on ne veut pas chauffer au delà de 50 à 60 degrés; si on veut aller au

delà, il faut verser un peu d'eau dans ce vase; une hauteur de 1 ou 2 centimètres.

D, est un cylindre ouvert en bas et fermé en haut; il forme une chemise autour de C.

L, est une lampe à l'huile presque enfermée dans une caisse pour éviter les courants d'air.

La planche P, qui porte l'étuve, se détache de la caisse à volonté.

On voit que l'air chaud fourni par la lampe frappe le fond du vase C, puis circule entre ce vase et la chemise D. Ainsi l'eau est enveloppée par deux coussins d'air chaud, ou d'air chaud et de vapeur; le peu de chaleur qu'elle perd à travers ces deux coussins, même dans le voisinage de 100 degrés, est aisément compensé par ce que lui donne la lampe.

RECHERCHES SUR LES ANILIDES;

PAR MM. AUG. LAURENT ET CH. GERHARDT.

(Lu à l'Académie des Sciences, dans la séance du 3 juillet 1848.)

DEUXIÈME MÉMOIRE (1).

Les expériences qui font le sujet de ce travail ont pour but de fixer, d'une manière définitive, les relations entre des acides d'une basicité déterminée et les anilides correspondantes. Elles donneront aussi aux chimistes de nouvelles preuves en faveur de l'exactitude des différentes propositions émises par nous relativement au mode de saturation des corps copulés, à la composition des corps azotés, etc.

Les anilides ont été découvertes par l'un de nous en 1845; M. Gerhardt (2) a fait connaître à cette époque des anilides correspondant aux acides oxalique, formique, benzoïque et sulfurique. A cette liste, M. Laurent (3) a ajouté les ani-

(1) Voyez le premier Mémoire, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XIV, page 117.

(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1846.

(3) *Comptes rendus des travaux de Chimie*, 1846, page 300.



lides sulfocarbonique et chlorocyanurique. De son côté, M. Hofmann (1) a publié depuis une Note annonçant aussi la découverte de l'anilide sulfocarbonique, ainsi que de l'anilide carbonique et de l'urée anilique (amido-anilide carbonique); le travail complet de ce chimiste n'a pas encore paru.

Nous nous étendons particulièrement, dans ce Mémoire, sur des anilides produites par quelques acides bibasiques; nous y démontrons qu'elles sont aussi variées et qu'elles présentent la même composition que les composés correspondants formés par l'ammoniaque.

Considérons, pour fixer les idées, la composition des sels ammoniacaux; les mêmes principes s'appliqueront aux sels d'aniline.

On sait que les *acides monobasiques* ne donnent, en général, qu'un seul sel d'ammoniaque. Soit, par exemple, l'acide benzoïque $C^7 H^6 O^2$; son sel d'ammoniaque est

$$C^7 H^6 O^2, NH^3.$$

Ce sel, en perdant les éléments de l'eau, peut donner naissance à deux composés distincts :

L'un, représenté par le sel d'ammoniaque moins 1 équivalent d'eau, ou l'*amide* $= C^7 H^7 NO$;

L'autre, représenté par le sel d'ammoniaque moins 2 équivalents d'eau, ou le *nitryle* $= C^7 H^5 N$.

Ces deux composés, en fixant de nouveau les éléments de l'eau, régénèrent l'acide benzoïque et l'ammoniaque (2).

Les *acides bibasiques* peuvent donner deux sels ammo-

---

(1) *Comptes rendus des travaux de Chimie*, 1847, page 4 et *Annalen der Chemie u. Pharmacie*, tome LVII, page 265.

(2) Le *protoxyde d'azote* N^2O est évidemment le nitryle de l'acide nitrique. Nous avons reconnu (voyez l'*Institut*, 1847) que ce gaz régénère de l'ammoniaque si on le fait passer à chaud sur de la chaux potassée.

La *biphosphamide* PNO est le nitryle de l'acide métaphosphorique.

niacaux, et chacun d'eux est susceptible de fournir les deux termes qu'on obtient avec le sel ammoniacal des acides monobasiques; on a donc en tout quatre amides pour les acides bibasiques. Voici les deux sels d'ammoniaque de l'acide oxalique $C^2H^2O^4$:

Sel acide.......... $C^2H^2O^4, NH^3$
Sel neutre......... $C^2H^2O^4, 2NH^3$.

On a, d'après cela :

Le sel acide moins 1 équivalent d'eau, ou l'*acide amidé* $= C^2H^3NO^3$;

Le sel acide moins 2 équivalents d'eau, ou l'*imide* $= C^2HNO^2$ (1).

Comme le sel neutre renferme 2 équivalents d'ammoniaque, les amides correspondantes contiennent en moins deux fois les équivalents de l'eau éliminée dans l'amidification du sel acide; et l'on a, par conséquent :

Le sel neutre moins 2 fois 1 équivalent d'eau, ou la *diamide* $= C^2H^4N^2O^2$;

Le sel neutre moins 2 fois 2 équivalents d'eau, ou le *cyanogène* $= C^2N^2$.

On sait que le cyanogène s'obtient en grande quantité dans la distillation sèche de l'oxalate d'ammoniaque, et peut de nouveau, au contact de l'eau, régénérer ce sel. Nous signalons à l'attention des chimistes ce rôle du cyanogène, qui ne paraît pas avoir été soupçonné jusqu'à présent; il existe certainement pour les autres acides bibasiques des composés semblables.

Quant aux anilides, nos recherches antérieures démontraient déjà que leur composition est soumise à la même loi

---

(1) Ce genre d'amide n'est pas connu pour l'acide oxalique, mais on l'a obtenu avec les acides succinique (homologue de l'acide oxalique), phtalique, camphorique, etc.



que les amides, du moins pour ce qui est des anilides formées par les acides monobasiques et bibasiques, ainsi que des acides anilidés. Nos expériences d'aujourd'hui apportent de nouvelles preuves en faveur de ces rapports, et font connaître, en outre, quelques anilides nouvelles correspondant aux imides; nous les désignerons sous le nom d'*aniles*. Resteraient donc encore à trouver les nitryles et les cyanogènes correspondants; l'action de l'anhydride phosphorique sur les anilides conduirait peut-être à cet égard à quelque résultat.

Les acides dont nous nous sommes plus particulièrement occupés dans ce travail, sont les acides oxalique, succinique, subérique, phtalique et camphorique; nous avons surtout été frappés de la facilité avec laquelle ces corps se convertissent en anilides. Il en est même, chose remarquable, qui donnent plus facilement les anilides que les sels d'aniline.

ANILIDES OXALIQUES.

L'anilide oxalique, correspondant à l'oxamide, a déjà été obtenue par l'un de nous par l'action de la chaleur sur l'oxalate d'aniline. Il nous a paru intéressant de produire aussi l'anilide correspondant à l'acide oxamique.

Cette dernière s'obtient aisément en faisant fondre de l'aniline avec un grand excès d'acide oxalique et chauffant fortement pendant huit à dix minutes. On fait bouillir avec de l'eau et l'on filtre; il se dépose alors des cristaux colorés d'oxanilate d'aniline, tandis que l'oxanilide reste sur le filtre. L'eau mère retient l'acide oxalique excédant, ainsi qu'une certaine quantité d'acide oxanilique ou d'oxanilate d'aniline et un peu de formanilide.

Le premier dépôt de cristaux est coloré en brun, et conserve en partie cette teinte, même après deux ou trois cristallisations : nous y reviendrons tout à l'heure. Pour en extraire de l'acide oxanilique à l'état de pureté, il faut le

faire bouillir avec de l'eau de baryte, laisser refroidir, laver avec de l'eau froide l'oxanilate de barium, et décomposer celui-ci à l'ébullition par son équivalent d'acide sulfurique étendu d'eau, qu'il faut bien avoir soin de ne pas ajouter en excès, car il altérerait le produit; la liqueur filtrée dépose alors, par la concentration, de belles lames d'acide oxanilique.

Un autre procédé consiste à dissoudre les premiers cristaux dans l'ammoniaque, et à décomposer à froid par du chlorure de barium; le précipité d'oxanilate de barium est ensuite traité comme précédemment.

Enfin, on peut aussi se servir du chlorure de calcium pour décomposer le sel ammoniacal; seulement, comme l'oxanilate de calcium est assez soluble, il faut, après l'addition du chlorure, porter à l'ébullition, filtrer s'il y a lieu, et abandonner à cristallisation. L'oxanilate de calcium se dépose alors à l'état de belles aiguilles radiées ou de houppes soyeuses; on en extrait l'acide oxanilique par de l'acide sulfurique, additionné d'alcool, pour empêcher qu'il ne se dissolve du sulfate de calcium.

Bien que l'acide oxanilique soit assez peu soluble dans l'eau froide, on ne peut pas le précipiter par un acide du sel ammoniacal, car il en retient toujours une certaine quantité.

Pour extraire celui que retiennent encore les eaux mères, on les précipite à l'ébullition par du chlorure de calcium; l'oxalate reste alors à l'état insoluble, et peut être séparé de l'oxanilate à l'aide du filtre.

$0^{gr},220$ d'un acide oxanilique cristallisé en belles lames ont donné 0,470 d'acide carbonique et 0,087 d'eau.

On en déduit, en centièmes :

Carbone.........	58,2
Hydrogène.......	4,3



Ce résultat est parfaitement d'accord avec la formule prévue par la théorie

$$C^8 H^7 NO^3,$$

qui représente du bioxalate d'aniline moins 1 équivalent d'eau. Celle-ci exige, en effet:

C^8.........	96	58,2
H^7.........	7	4,3
N.........	14	
O^3.........	48	
	165	

Nous verrons tout à l'heure, par les dosages qui vont suivre, que cette formule correspond à celle d'un acide monobasique, H pouvant y être remplacé par son équivalent de métal.

L'acide oxanilique est peu soluble dans l'eau froide et fort soluble dans l'eau bouillante; la solution rougit beaucoup le tournesol. Il est aussi fort soluble dans l'alcool. La solution aqueuse ne se détruit pas par l'ébullition.

La potasse aqueuse et concentrée le décompose peu à peu à l'ébullition et en dégage de l'aniline; l'ammoniaque ne produit pas cet effet. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendu déterminent la même métamorphose si on les fait bouillir avec l'acide oxanilique; le liquide dépose alors, par la concentration, des cristaux d'acide oxalique, en même temps qu'un sel d'aniline reste en dissolution.

Soumis à l'action d'une température élevée, l'acide oxalique dégage de l'eau ainsi qu'un mélange de gaz carbonique et d'oxyde de carbone, en même temps qu'il se produit de l'oxanilide entièrement pure. L'équation suivante rend compte de cette métamorphose :

$$2\,C^8 H^7 NO^3 = H^2 O + CO + CO^2 + C^{14} H^{12} N^2 O^2.$$

Oxanilates. — L'acide oxanilique forme des sels isomères des isatates: ils ne sont point colorés; mais, comme

les isatates, ils dégagent de l'aniline quand on les chauffe avec de la potasse solide. Cette métamorphose s'effectue d'ailleurs déjà en partie par l'ébullition des oxanilates avec la potasse aqueuse ou avec les acides concentrés.

L'*oxanilate d'ammoniaque* neutre s'obtient aisément en belles lames qui ressemblent beaucoup à l'acide, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante. Ce sel est aussi peu soluble dans l'alcool froid, mais très-soluble dans ce véhicule à chaud.

Nous avons soumis à l'analyse les produits de deux préparations différentes.

I. $0^{gr},305$ ont donné 0,590 d'acide carbonique et 0,149 d'eau.

II. $0^{gr},306$ ont donné 0,590 d'acide carbonique et 0,146 d'eau.

On en déduit, en centièmes :

	I.	II.
Carbone........	52,8	52,5
Hydrogène......	5,4	5,3

Ces résultats correspondent à la formule de l'oxanilate d'ammoniaque

$$C^8H^7NO^3 + NH^3,$$

d'après laquelle il faudrait obtenir :

C^8.........	96	52,7
H^{10}........	10	5,4
N^2.........	28	
O^3.........	48	
	182	

Outre le sel précédent, il existe encore un autre oxanilate d'ammoniaque qu'on obtient en précipitant le sel précédent par l'acide chlorhydrique et faisant recristalliser. Il est en paillettes peu solubles dans l'eau froide.

$0^{gr},300$ d'un semblable sel ont donné 0,604 d'acide carbonique et 0,136 d'eau.

Ces résultats correspondent à

Carbone.......	54,8
Hydrogène.....	5,0

Ils peuvent se traduire par les rapports

$$2\,C^8H^7NO^3 + NH^3,$$

qui exigent :

C^{16}.........	192	55,3
H^{17}.........	17	4,9
N^3.........	42	
O^6.........	96	
	347	

C'est donc le *bioxanilate d'ammoniaque* ou oxanilate d'ammoniaque acide (1).

---

(1) Nous avons déjà eu l'occasion, en plusieurs endroits, de faire remarquer que les expressions *acide monobasique, acide bibasique*, introduites dans la science par M. Liebig, correspondent à un ensemble de caractères qui distinguent certains acides, plutôt qu'à la faculté qu'ils ont de former, ou uniquement des sels neutres, ou à la fois des sels neutres et des sels acides. Ainsi, par exemple, l'acide acétique, qui est réputé monobasique, donne, comme on sait, un acétate de potasse neutre et un biacétate de potasse; de même, il donne quelques sels doubles, entre autres l'acétate de Cu et de Ca. L'acide chlorhydrique, également monobasique, donne un sel de quinine acide et un sel de quinine neutre; il existe aussi un grand nombre de chlorures doubles métalliques.

M. Liebig n'a jamais donné la définition des acides polybasiques, et l'on peut même dire que l'école de Giessen ne s'en forme pas une idée exacte, puisqu'elle classe l'acide oxalique et l'acide sulfurique parmi les acides monobasiques.

La basicité des acides n'est pas une question d'équivalents, mais une question de propriétés. Or la propriété de former des sels neutres, ou des sels acides, ou des sels doubles, est commune aux acides monobasiques et aux acides polybasiques, et ce n'est donc pas cette propriété qui peut servir à les différencier rigoureusement. Tout ce qu'on peut dire à cet égard de général, c'est que les acides bibasiques donnent plus souvent et plus facilement des sels acides et des sels doubles.

Voici, selon nous, les propriétés qui distinguent les deux classes d'acides. Les acides monobasiques ne donnent pas d'acides amidés ni d'acides viniques; ils ne fournissent que des éthers neutres et des amides neutres; ils ne donnent pas d'anhydrides. Dans 1 volume de l'éther d'un acide monobasique, il y a les éléments de 1 volume d'alcool.

Les acides bibasiques donnent, en même temps que des éthers neutres

Dans la théorie de l'ammonium, les deux sels ammoniacaux de l'acide oxanilique se représentent de la manière suivante:

Acide oxanilique...............	$C^8H^6NO^3(H)$;
Oxanilate d'ammoniaque neutre...	$C^8H^6NO^3(Am)$;
Oxanilate d'ammoniaque acide...	$C^8H^6NO^3(H^{\frac{1}{2}}Am^{\frac{1}{2}})$;

Am équivalant à NH^4.

L'oxanilate d'ammoniaque neutre commence à se décomposer vers 190 degrés. A cette température, il dégage de l'ammoniaque, puis un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, ainsi qu'un peu d'aniline, en laissant un résidu d'oxanilide. Le sel acide éprouve par la chaleur la même décomposition.

Oxanilate d'aniline. — Les premiers cristaux qui se déposent quand on redissout dans l'eau chaude le produit de l'action d'un excès d'acide oxalique sur l'aniline, constituent le *bioxanilate d'aniline*. Ils sont fort colorés et ont besoin d'être soumis à deux ou trois cristallisations qui, toutefois, n'enlèvent pas toute teinte brunâtre. On finit ainsi par obtenir des aiguilles tordues, enchevêtrées et comme filamenteuses, sans éclat, peu solubles dans l'eau froide, fort solubles dans l'eau chaude. Leur solution réagit fort acide.

I. $0^{gr},300$ d'une première préparation ont donné, après dessiccation à 120 degrés, 0,686 d'acide carbonique et 0,135 d'eau.

II. $0^{gr},300$ de la même préparation ont donné 0,687 d'acide carbonique et 0,137 d'eau.

III. $0^{gr},347$ d'une nouvelle préparation ont donné 0,788 d'acide carbonique et 0,155 d'eau.

---

et des amides neutres, des acides viniques et des acides amides; ils peuvent fournir des anhydrides. Dans 1 volume de l'éther d'un acide bibasique, il y a les éléments de 2 volumes d'alcool.

La composition des éthers *pris sous le même volume* est évidemment le critérium le plus rigoureux de la basicité des acides.

Ces résultats donnent, en centièmes :

	I.	II.	III.
Carbone.....	62,4	62,5	61,9
Hydrogène...	5,0	5,0	4,9

Ce sel renferme évidemment les éléments de 2 équivalents d'acide oxanilique et de 1 équivalent d'aniline,

$$2\,C^8H^7NO^3 + C^6H^7N.$$

Une semblable composition exige, en effet :

C^{22}	264	62,4
H^{21}.........	21	4,9
N^3..........	42	
O^6.........	96	
	423	

Soumis à l'action d'une chaleur élevée, il donne de l'aniline, ainsi que les produits de décomposition de l'acide oxanilique : oxanilide, eau, oxyde de carbone et acide carbonique.

La composition de ce bioxanilate d'aniline est semblable à celle du second sel d'ammoniaque. On ne peut pas en séparer de l'acide oxanilique par l'addition de l'acide chlorhydrique; il cristallise toujours du bioxanilate d'aniline, et pour en extraire l'acide oxanilique, il faut le transformer en sel de calcium ou de barium par double décomposition, et décomposer l'oxanilate calcique ou barytique par l'acide sulfurique.

Oxanilate d'argent.—La solution aqueuse de l'oxanilate d'ammoniaque précipite le nitrate d'argent en blanc cristallin. Ce précipité d'*oxanilate d'argent* est presque insoluble dans l'eau froide, mais il se dissout dans une grande quantité d'eau bouillante et se dépose, par le refroidissement, à l'état de plaques cristallines sans forme bien déterminée.

Les dosages suivants ont été faits sur des produits de trois préparations différentes :

I. $0^{gr},318$ d'un sel cristallisé dans l'eau bouillante ont donné 0,126 d'argent.

II. $0^{gr},607$ d'un sel simplement précipité ont donné 0,242 d'argent.

III. $0^{gr},325$ d'un autre sel ont donné 0,131 d'argent.

On en déduit les nombres suivants :

	I.	II.	III.
Argent........	39,6	39,9	39,9

La formule de l'oxanilate d'argent est

$$C^8H^6AgNO^3,$$

et exige :

C^8.........	96	
H^6.........	6	
Ag.........	108	39,7
N.........	14	
O^3.........	48	
	272	

Oxanilate de calcium. — La solution de l'oxanilate d'ammoniaque précipite en blanc le chlorure de calcium si les solutions ne sont pas trop étendues ; le précipité d'*oxanilate de calcium* se dissout à l'ébullition et se dépose, par le refroidissement, en houppes ou en aiguilles, réunies ordinairement par groupes sphériques et radiés.

$0^{gr},500$ du sel fortement desséché ont donné 0,183 de sulfate de chaux, ou, en centièmes :

Calcium............... 10,8.

La formule de l'oxanilate de calcium est, d'après cela,

$$C^8H^6CaNO^3.$$

Le calcul exige :

C^8............	96	
H^6............	6	
Ca............	20	10,8
N............	14	
O^3............	48	
	184	

Soumis à la distillation, ce sel se boursouffle considérablement, et donne une huile qui se concrète en partie par le refroidissement.

La solution du chlorure de barium précipite en blanc cristallin la solution de l'oxanilate d'ammoniaque; le précipité d'*oxanilate de barium* se dissout dans beaucoup d'eau bouillante, et se dépose, par le refroidissement, à l'état de paillettes miroitantes, qu'on reconnaît au microscope pour des rhombes.

I. $0^{gr},633$ d'un semblable sel ont donné 0,264 de carbonate de barium.

II. $0^{gr},489$ d'un sel d'une autre préparation ont donné 2,206 de carbonate de barium.

On en déduit, en centièmes :

	I.	II.
Barium.........	29,0	29,3.

D'après la formule

$$C^8H^6BaNO^3,$$

il faudrait obtenir :

C^8............	96	
H^6............	6	
Ba............	68	29,3
N............	14	
O^3............	48	
	232	

On voit, par les analyses précédentes, que l'acide oxalique, en s'accouplant avec l'aniline pour donner un acide anilidé, suit la loi de tous les acides bibasiques (1) : il produit un acide monobasique. Celui-ci, en s'accouplant avec un second équivalent d'aniline, donne une anilide neutre, l'oxanilide.

En représentant les deux anilides oxaliques par des formules de résidu, on a, si l'on met $[C^6H^7N - H^2] = An$:

(1) Cette loi est évidemment indépendante de la définition qu'on en donne. (*Voir*, plus bas, *Observations sur les anilides en général*.)

Acide oxalique..........	$C^2O^4(H^2)$;
Oxalates neutres.........	$C^2O^4(M^2)$;
Acide oxanilique.........	$C^2O^3AnH(H)$;
Oxanilates neutres.......	$C^2O^3AnH(M)$;
Oxanilide..............	$C^2O^2An^2H^2$.

Anilide oxalurique.

MM. Wöehler et Liebig, dans leur beau travail sur l'acide urique, ont décrit un acide particulier, l'acide oxalurique, qui présente les plus grandes analogies avec les acides amidés et les acides anilidés. Cet acide, en effet, renferme les éléments du bioxalate d'urée moins 1 équivalent d'eau, et se décompose, par l'ébullition, en urée et en acide oxalique; il est évidemment, pour l'urée, ce que l'acide oxamique et l'acide oxanilique sont pour l'ammoniaque et pour l'aniline. L'analogie devient manifeste par les formules de résidu, en mettant :

Ammoniaque.......	NH^3	$- H^2 = Ad$;
Aniline............	C^6H^7N	$- H^2 = An$;
Urée..............	CH^4N^2O	$- H^2 = Ur$.

On a ainsi :

Acide oxalique..........	$C^2O^4(H^2)$;
Acide oxamique.........	$C^2O^3AnH(H)$;
Acide oxanilique.........	$C^2O^3AnH(H)$;
Acide oxalurique.........	$C^2O^3UrH(H)$.
Oxalates neutres.........	$C^2O^4(M^2)$;
Oxamates neutres.........	$C^2O^3AdH(M)$;
Oxanilates neutres........	$C^2O^3AnH(M)$;
Oxalurates neutres........	$C^2O^3UrH(M)$.

L'acide oxalurique appartiendrait donc à une nouvelle classe d'alcalamides, qu'on pourrait appeler les *urides*.

Voici un autre rapprochement non moins intéressant. L'acide parabanique renferme les éléments de l'acide oxalurique moins 1 équivalent d'eau; au contact de l'ammo-

niaque et des autres alcalis, il donne immédiatement de l'oxalurate : sauf le sel d'argent, on ne peut, à cause de cette métamorphose rapide, obtenir aucun parabanate. Les mêmes relations existent entre les acides amidés et les imides : les acides amidés contiennent les éléments des imides moins 1 équivalent d'eau; au contact de l'ammoniaque, les imides passent à l'état d'acides amidés; les imides ne donnent aussi que des sels d'argent. D'après cela, il y a donc, entre le prétendu acide parabanique (1) (qui n'est pas un acide) et l'acide oxalurique, les mêmes rapports qu'entre la camphorimide et l'acide camphoramique.

Nous trouvons une confirmation de cette manière de voir dans la production rapide de l'anilide oxalurique par l'acide parabanique. Voici les expériences que nous avons faites à cet égard.

Nous avons opéré sur de l'acide parabanique parfaitement pur, provenant de l'action d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate potassique sur l'acide urique.

0gr,300 de l'acide séché à 110 degrés ont donné 0,345 d'acide carbonique et 0,049 d'eau.

Ces nombres donnent, en centièmes :

Carbone	31,4
Hydrogène	1,8

La formule de MM. Wöehler et Liebig exige :

C^3	36	31,5
H^2	3	1,7
N^2	28	
O^3	48	
	114	

Une certaine quantité de ce corps, précipitée par le ni-

(1) Sans doute, l'acide parabanique rougit le tournesol, mais c'est en raison de sa transformation rapide en acide oxalurique, effectuée par l'alcali du tournesol bleu.

trate d'argent, a donné un précipité contenant sensiblement la même quantité d'argent trouvée par ces chimistes; une autre portion, mélangée avec de l'ammoniaque, abandonnée pendant quelques heures, puis précipitée par le nitrate d'argent, a donné un sel contenant 45,2 pour 100 d'argent, c'est-à-dire exactement la quantité contenue dans l'oxalurate de ce métal.

Après nous être ainsi assurés de la pureté de notre produit, nous préparâmes l'oxaluranilide de la manière suivante : Nous réduisîmes en poudre fine les cristaux de l'acide parabanique, et nous les fîmes légèrement chauffer avec de l'aniline sèche; le mélange se prit immédiatement en une masse cristalline, sans qu'il se dégageât la moindre trace d'eau. Le produit fut ensuite traité par l'alcool bouillant, pour dissoudre l'aniline ou l'acide parabanique qui n'auraient pas réagi; l'oxaluranilide y est extrêmement peu soluble. Lavée et desséchée, elle se présente sous la forme d'une poudre cristalline, parfaitement blanche, légèrement nacrée, et qu'on reconnaît au microscope comme composée d'aiguilles parfaitement nettes.

0gr,253 de ce produit ont donné 5,483 d'acide carbonique et 0,099 d'eau; ou, en centièmes :

Carbone	52,1
Hydrogène	4,3

L'aniline et l'acide parabanique se combinent donc d'une manière directe, sans élimination d'eau :

$$C^3H^2N^2O^3 + C^6H^7N = C^9H^9N^3O^3.$$

Cette formule exige, en effet :

C^9	108	52,2
H^9	9	4,3
N^3	42	
O^3	48	
	207	

Quand on ajoute de l'aniline à une dissolution bouillante d'acide parabanique, elle se dissout d'abord, et, au bout de quelques secondes, il se sépare des flocons cristallins qui sont encore le même corps.

L'oxaluranilide est insoluble dans l'eau bouillante, et presque insoluble aussi dans l'alcool bouillant; elle n'a ni odeur ni saveur, fond à une température élevée, et se décompose par une plus forte chaleur, en émettant des vapeurs très-âcres, parmi lesquelles on reconnaît des produits prussiques. Chauffée légèrement avec de la potasse caustique, elle dégage de l'aniline et de l'ammoniaque.

Voici une autre réaction, qui met bien en évidence la nature de ce corps. Délayé dans l'acide sulfurique concentré, il s'y dissout aisément; puis, quand on chauffe le mélange, celui-ci dégage, sans noircir, du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone : le produit, abandonné à l'air humide, se trouve rempli le lendemain de petits cristaux de bisulfate d'ammoniaque, et donne, après avoir été étendu d'eau, la coloration rouge-brun si caractéristique de l'acide sulfanilique au contact de l'acide chromique.

On sait que l'anilide oxalique dégage, par l'acide sulfurique concentré, un mélange d'oxyde de carbone et de gaz carbonique, en même temps qu'il se produit de l'acide sulfanilique; d'un autre côté, l'urée donne, par le même agent, du gaz carbonique et du sulfate d'ammoniaque. On comprend, dès lors, que l'oxaluranilide donne tous ces produits ensemble par l'acide sulfurique. On a, d'ailleurs :

$$\underset{\text{oxaluranilide}}{C^9H^9N^3O^3} + SO^4H^2 = \underset{\text{urée}}{CH^4N^2O} + CO + CO^2 + \underset{\text{acide sulfanilique}}{C^6H^7NSO^3},$$

$$CH^4N^2O + H^2O = CO^2 + 2NH^3.$$

L'oxaluranilide est un corps indifférent comme l'oxanilide et l'oxamide; c'est une alcalamide à deux résidus différents, comme le font voir les formules suivantes :

Oxamide .... $C^2H^2 \left.\begin{matrix}O^2\\ Ad^2\end{matrix}\right\} = C^2H^4N^2O^2$;

Oxanilide .... $C^2H^2 \left.\begin{matrix}O^2\\ An^2\end{matrix}\right\} = C^{14}H^{12}N^2O^2$;

Oxaluranilide ..... $C^2H^2 \left.\begin{matrix}O^2\\ An\\ Ur\end{matrix}\right\} = C^9H^9N^3O^3$.

ANILIDES SUCCINIQUES.

Un mélange d'eau, d'acide succinique et d'aniline donne aisément du *succinate d'aniline,* qui cristallise en belles aiguilles formées par des prismes obliques à base rectangulaire, légèrement colorées en rose comme tous les sels d'aniline. Ce succinate se dissout dans l'eau et dans l'alcool.

Quand on fait chauffer dans un ballon de l'acide succinique en poudre avec un excès d'aniline sèche, le mélange fond peu à peu, et, en maintenant la fusion, on voit se développer de l'eau ainsi que l'excès d'aniline.

Après avoir ainsi chauffé la matière pendant huit ou dix minutes, on a un liquide qui cristallise entièrement par le refroidissement en grandes aiguilles groupées en sphères. On traite ce produit par une grande quantité d'eau bouillante; celle-ci en dissout la majeure partie, et la dépose, par le refroidissement, sous forme de lamelles incolores. Ce produit constitue le *succinanile.*

L'eau laisse à l'état insoluble une certaine quantité d'une matière grisâtre qu'on fait cristalliser dans l'alcool; elle est formée par la *succinanilide.*

Succinanile.

Pour l'avoir pur, on fait recristalliser dans l'alcool les cristaux déposés par l'eau : on obtient ainsi de belles aiguilles assez longues et enchevêtrées.

0gr,320 de ce produit ont donné 0,805 d'acide carbonique et 0,152 d'eau.

Ces nombres donnent, en centièmes :

Carbone...............	68,6
Hydrogène.............	5,3

On en déduit la formule

$$C^{10}H^{9}NO^{2},$$

qui exige :

C^{10}............	120	68,6
H^{9}............	9	5,2
N............	14	
O^{2}............	32	
	175	

Cette formule représente la composition du bisuccinate d'aniline moins 2 équivalents d'eau :

$$C^{4}H^{6}O^{4}, C^{6}H^{7}N - 2H^{2}O = C^{10}H^{9}NO^{2}.$$

Le succinanile est donc à l'aniline ce que la bisuccinamide (succinimide) de d'Arcet est à l'ammoniaque.

Il fond à 155 degrés, et se prend par le refroidissement en une masse radiée : il est insoluble dans l'eau froide. L'alcool et l'éther le dissolvent aisément, et le déposent par l'évaporation en belles aiguilles. La potasse aqueuse est sans action sur lui, mais la potasse solide en dégage immédiatement de l'aniline. Il se dissout aisément dans les acides nitrique et chlorhydrique.

L'ammoniaque aqueuse et bouillante le dissout et le convertit en *acide succinanilique*.

Soumis à la distillation, il paraît sublimer sans altération.

Acide succinanilique.

Pour obtenir ce corps, on dissout le succinanile dans l'ammoniaque étendue et bouillante, additionnée d'un peu d'alcool; on maintient en ébullition pour chasser ce dernier, et l'on neutralise par l'acide nitrique. Il se dépose alors, par le refroidissement, des lamelles allongées qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool :

I. $0^{gr},300$ d'acide succinanilique ont donné 0,684 d'acide carbonique et 0,161 d'eau.

II. $0^{gr},291$ ont donné 0,662 d'acide carbonique et 0,159 d'eau.

On en déduit les nombres suivants :

	I.	II.
Carbone..............	62,2	62,1
Hydrogène.............	5,9	5,8

Ces résultats sont d'accord avec la formule

$$C^{10}H^{11}NO^3,$$

qui exige :

C^{10}............	120	62,2
H^{11}............	11	5,7
N............	14	
O^3............	48	
	193	

Cette formule exprime les éléments du succinanile plus 1 équivalent d'eau :

$$C^{10}H^9NO^2 + H^2O = C^{10}H^{11}NO^3.$$

L'acide succinanilique est très-peu soluble dans l'eau froide ; il est plus soluble dans l'eau chaude, et la solution rougit le tournesol. L'alcool et l'éther le dissolvent fort bien, et le déposent à l'état cristallisé.

Il fond à 157 degrés et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline qui n'est point radiée comme le succinanile ; chauffé plus fort, il se décompose en eau et en succinanile qui se sublime.

Il se dissout aisément dans la potasse et dans l'ammoniaque ; fondu légèrement avec de la potasse, il émet de l'aniline.

Succinanilates. — Ces sels s'obtiennent aisément. Le *succinanilate d'ammoniaque* cristallise confusément, et se dissout assez bien dans l'eau.

Sa solution ne précipite pas le chlorure de calcium ; elle trouble à peine la solution du chlorure de barium. Si les liquides sont étendus, il ne se forme pas de précipité. Le

précipité de *succinanilate barytique* se dissout aisément dans l'eau chaude.

Le *succinanilate d'argent* s'obtient en mélangeant le succinanilate d'ammoniaque avec une solution de nitrate d'argent, sous la forme d'un précipité blanc insoluble dans l'eau.

$0^{gr},455$ de ce sel ont donné 0,165 d'argent métallique, c'est-à-dire, en centièmes :

Argent............ 36,2.

La formule

$C^{10}H^{10}(Ag)$

exige :

C^{10}	120	
H^{10}	10	
Ag	108	36,0
N	14	
O^3	48	
	300	

On voit, d'après cela, que l'acide succinique, en se transformant en acide anilidé, devient monobasique, ainsi que le veut la loi de saturation des corps copulés.

Le *succinanilate de cuivre* forme un précipité bleu clair, insoluble dans l'eau, et s'obtient par le mélange du sulfate cuivrique et d'un succinanilate soluble.

Le *succinanilate ferreux* constitue un précipité blanc-jaunâtre, peu soluble dans l'eau.

Les succinanilates solubles précipitent, par les acides minéraux, de l'acide succinanilique à l'état cristallin.

Succinanilide.

Nous avons vu plus haut qu'après avoir épuisé par l'eau bouillante le produit de l'action de l'acide succinique sur l'aniline sèche, il reste un corps insoluble. Celui-ci se dissout aisément dans l'alcool bouillant, et s'y dépose à l'état

de petites aiguilles qui, examinées au microscope, ont l'aspect de touffes de cheveux.

$0^{gr},300$ de ce corps ont donné 0,787 d'acide carbonique et 0,170 d'eau.

Cette analyse donne, en centièmes :

Carbone	71,5
Hydrogène..............	6,2

D'où l'on voit que ce corps constitue l'homologue de l'oxanilide, et doit se représenter par la formule

$$C^{16}H^{16}O^2N^2,$$

qui représente la composition du succinate d'aniline neutre moins 2 équivalents d'eau :

$$C^4H^6O^4, 2C^6H^7N - 2H^2O = C^{16}H^{16}O^2N^2.$$

Cette formule exige, en effet :

C^{16}............	192	71,6
H^{16}............	16	6,0
N^2............	28	
O^2............	32	
	268	

Fondue légèrement avec de la potasse, la succinanilide dégage immédiatement de l'aniline.

La succinanilide est moins fusible que le succinanile, et ne fond qu'à 220 degrés. Insoluble dans l'eau, elle se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther.

Les trois anilides que nous venons de décrire, rapportées à l'acide et à l'anhydride succiniques par des formules de résidu, s'écriront de la manière suivante, An représentant $(C^6H^7N - H^2)$:

Acide succinique..........	$C^4H^6O^4$;
Acide succinanilique.......	$C^4H^6(O^3An)$;
Succinanilide..............	$C^4H^6(O^2An^2)$;
Anhydride succinique......	$C^4H^4O^3$;
Succinanile...............	$C^4H^4(O^2An)$.

De même que l'acide succinique se convertit en anhydride par l'action de la chaleur, de même aussi l'acide succinanilique se transforme, dans des circonstances analogues, en succinanile qui en représente, pour ainsi dire, l'anhydride.

ANILIDES SUBÉRIQUES.

Un mélange d'eau, d'aniline et d'acide subérique ne présente pas de réaction à chaud; l'acide subérique se dissout, et l'aniline reste au fond à l'état huileux.

Si l'on fait fondre un mélange d'environ volumes égaux d'aniline sèche et d'acide subérique fondu, il se dégage de l'eau, en même temps que l'acide se dissout. On maintient le mélange en fusion, pendant dix minutes, à une température voisine de l'ébullition; on y ajoute ensuite son volume d'alcool qui le dissout immédiatement : mais, au bout de quelques secondes, la solution se prend en masse; on redissout le tout dans l'alcool bouillant et l'on abandonne à cristallisation.

La solution se remplit alors de paillettes nacrées de *subéranilide;* on y ajoute ensuite de l'eau qui en précipite encore davantage, tandis que l'*acide subéranilique* reste en dissolution.

Subéranilide.

Les paillettes de subéranilide, examinées au microscope, représentent des rectangles peu nets. Ils sont fort peu solubles dans l'alcool froid, et tout à fait insolubles dans l'eau.

$0^{gr},300$ de ces paillettes ont donné 0,811 d'acide carbonique et 0,202 d'eau.

Ces nombres correspondent à la formule

$$C^{20}H^{24}N^{2}O^{2},$$

homologue de l'oxanilide et de la succinanilide. L'analyse précédente donne, en effet, en centièmes :

Carbone................	73,7
Hydrogène.............	7,5

et la formule exige :

C^{20}............	240	74,1
H^{24}............	24	7,4
N^{2}............	28	
O^{2}............	32	
	324	

La subéranilide représente du subérate d'aniline neutre moins 2 équivalents d'eau :

$$C^8H^{14}O^4,\ 2C^6H^7N - H^2O = C^{20}H^{24}N^2O^2.$$

Elle fond à 183 degrés et cristallise par le refroidissement ; elle est inattaquable par l'ammoniaque et par la potasse bouillante. Elle est peu soluble dans l'alcool froid ; mais, à chaud, l'alcool et l'éther la dissolvent aisément.

Fondue légèrement avec de la potasse solide, elle dégage immédiatement de l'aniline.

Soumise à la distillation, elle donne une huile qui se concrète par le refroidissement, et laisse un léger résidu de charbon. Le produit sublimé, dissous dans l'alcool bouillant, donne encore, par le refroidissement, des paillettes nacrées, mais qui, au microscope, n'ont pas tout à fait le même aspect ; elles paraissent légèrement arrondies.

Acide subéranilique.

La dissolution alcoolique, d'où l'on a précipité la subéranilide par l'addition de l'eau (qui n'en sépare plus d'ailleurs que fort peu), renferme une grande quantité d'acide subéranilique ; on l'évapore, et quand l'alcool est chassé, on voit se séparer une huile brunâtre qui se concrète par le refroidissement. Pour l'avoir pure, on la dissout dans l'ammoniaque aqueuse et bouillante, qui ne dissout pas la petite quantité de matière étrangère (subéranilide) ; la solu-

tion, additionnée d'acide chlorhydrique, précipite alors l'acide subéranilique à l'état incolore.

Si l'on précipite, par un léger excès d'acide chlorhydrique, la solution de subéranilate d'ammoniaque, pendant qu'on la maintient en ébullition, l'acide subéranilique se sépare peu à peu, par le refroidissement, sous la forme d'une huile légèrement colorée; quand la température est suffisamment abaissée, le liquide aqueux cristallise en masses, et l'huile se concrète. Les cristaux, examinés au microscope, représentent des lames découpées et dentelées, sans forme régulière.

0^{gr},311 de l'acide légèrement fondu, après avoir été cristallisés dans l'alcool, ont donné 0,771 d'acide carbonique et 0,217 d'eau.

On en déduit :

Carbone................	67,5
Hydrogène............	7,8

La formule

$$C^{14}H^{19}NO^{3}$$

s'accorde parfaitement avec ces résultats; elle exige :

C^{14}............	168	67,5
H^{19}...........	19	7,7
N............	14	
O^{3}............	48	
	249	

L'acide subéranilique représente donc du subérate d'aniline acide moins 1 équivalent d'eau :

$$C^{8}H^{14}O^{4}, C^{6}H^{7}N - H^{2}O = C^{14}H^{9}NO^{3}.$$

Il fond à 128 degrés et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline; insoluble dans l'eau froide, il se dissout en petite quantité dans l'eau chaude. La solution réagit acide. L'éther le dissout aisément et le dépose, par

l'évaporation spontanée, en petits prismes qui, vus au microscope, ont l'aspect de fers de lance.

La potasse en fusion en dégage aisément de l'aniline.

Soumis à la distillation sèche, il donne une matière huileuse et épaisse qui se solidifie en partie par le refroidissement; le chlorure de chaux y décèle la présence de l'aniline. Si l'on traite la matière par une petite quantité d'éther, l'huile se dissout facilement, en laissant une poudre blanche, soluble dans une grande quantité d'alcool ou d'éther bouillants, où elle se dépose à l'état cristallin. Ce produit est insoluble dans la potasse et dans l'ammoniaque bouillante; mais la potasse en fusion en dégage de l'aniline. C'est donc probablement le *subéranile*.

La distillation sèche de l'acide subéranilique donne en même temps un abondant résidu de charbon.

Subéranilates. — L'acide subéranilique se dissout aisément, surtout à chaud, dans l'ammoniaque. Le *subéranilate d'ammoniaque* cristallise en petits grains assez solubles dans l'eau; sa solution aqueuse ne se colore pas par le chlorure de chaux.

Quand on le mélange avec du nitrate d'argent, il se produit un précipité blanc de *subéranilate d'argent* insoluble dans l'eau.

$0^{gr},663$ de subéranilate d'argent ont donné 0,200 d'argent métallique, c'est-à-dire, en centièmes :

Argent............. 30,2.

La formule

$$C^{14}H^{18}AgNO^3$$

exige :

C^{14}	168	
H^{18}	18	
Ag	108	30,3
N	14	
O^3	48	
	356	

Ce sel se colore en violet à la lumière.

Le *subéranilate de calcium* constitue un précipité blanc, soluble dans l'eau chaude, et qu'on obtient avec du chlorure de calcium et du subéranilate d'ammoniaque.

Lorsqu'on mélange avec ce dernier sel une solution de chlorure de barium, il se précipite du *subéranilate de barium,* soluble dans l'eau bouillante, et se déposant par le refroidissement, en flocons lanugineux qui, examinés au microscope, ressemblent à des poils enchevêtrés.

Le *subéranilate de plomb* constitue un précipité blanc insoluble dans l'eau.

Le *subéranilate de cuivre* s'obtient par double décomposition sous la forme d'un précipité bleu clair, insoluble dans l'eau.

Le sulfate ferreux occasionne dans le subéranilate d'ammoniaque un précipité blanc-jaunâtre de *subéranilate ferreux*.

On voit, par ce qui précède, que l'aniline produit directement, avec l'acide subérique, deux corps copulés, dont l'un représente le sel neutre moins 2 équivalents d'eau, et l'autre le sel acide moins 1 équivalent d'eau. Avec les formules de résidu, on a, An étant égal à $(C^6 H^7 N - H^2)$:

Acide subérique.........	$C^8 H^{14} O^4$;
Acide subéranilique.....	$C^8 H^{14} (O^3 An)$;
Subéranilide............	$C^8 H^{14} (O^2 An^2)$.

ANILIDES PHTALIQUES.

L'aniline sèche se comporte comme l'ammoniaque avec l'acide phtalique. Lorsqu'on fait fondre un mélange d'acide phtalique et d'aniline, la matière se solidifie par le refroidissement. On la pulvérise, et on la traite par l'alcool bouillant pour la débarrasser de quelques matières étrangères qui la colorent. Il reste une poudre cristalline de *phtalanile*, dont la composition correspond à celle de la phtalimide.

Phtalanile.

Ce corps s'obtient très-pur, si l'on distille le produit précédent et qu'on dissolve la matière dans l'alcool bouillant. Il s'y dépose alors en belles aiguilles.

Nous avons soumis à l'analyse le produit non distillé et le produit distillé, qui paraissait plus soluble et cristallisait plus facilement que le premier; cependant les résultats ont été les mêmes.

I. $0^{gr},300$ du corps non distillé ont donné 0,823 d'acide carbonique et 0,111 d'eau.

II. $0^{gr},300$ du corps distillé et cristallisé dans l'alcool ont donné 0,829 d'acide carbonique et 0,115 d'eau.

Ces résultats donnent, en centièmes:

	I.	II.
Carbone.............	74,8	75,3
Hydrogène.............	4,1	4,2

On en déduit la formule

$$C^{14}H^{9}NO^{2},$$

qui exige le nombres suivants :

C^{14}............	168	75,3
H^{9}............	9	4,0
N............	14	
O^{2}............	32	
	223	

Le phtalanile représente par conséquent du phtalate d'aniline acide moins 2 équivalents d'eau :

$$C^{8}H^{6}O^{4}, C^{6}H^{7}N - 2H^{2}O = C^{14}H^{9}NO^{2}.$$

Il fond à 203 degrés, et se sublime, avant de fondre, en belles aiguilles; la matière fondue se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Il ne se dissout pas dans l'eau, et donne de l'aniline par la potasse en fusion.

Bouilli avec de l'ammoniaque, il se convertit en *acide phtalanilique*.

Acide phtalanilique.

Pour l'obtenir, on fait bouillir le phtalanile avec de l'ammoniaque, additionnée d'un peu d'alcool; quand la dissolution est complète, au bout de quelques minutes, on neutralise par l'acide nitrique pendant qu'elle est encore chaude. Il se produit alors, par le refroidissement, une belle cristallisation lamelleuse et irrégulière d'acide phtalanilique.

0^{gr},300 ont donné 0,762 d'acide carbonique et 0,125 d'eau.

Ces résultats se traduisent ainsi en centièmes :

Carbone..............	69,3
Hydrogène............	4,6

On en déduit la formule

$$C^{14}H^{11}NO^3,$$

qui représente la composition du phtalanile plus 1 équivalent d'eau :

$$C^{14}H^9NO^2 + H^2O = C^{14}H^{11}NO^3.$$

Le calcul conduit aux rapports suivants :

C^{14}............	186	69,7
H^{11}...........	11	4,6
N.............	14	
O^3...........	48	
	241	

L'acide phtalanilique est très-peu soluble dans l'eau froide et plus soluble dans l'eau chaude; la solution rougit le tournesol. Il se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 192 degrés, mais déjà à cette température on voit se sublimer des aiguilles de phtalanile. Fondu légèrement avec de la potasse, il dégage de l'aniline.

Saturé avec de l'ammoniaque, il précipite en blanc le

nitrate d'argent et l'acétate de plomb. Mais la solution étendue ne précipite ni le chlorure de calcium, ni le nitrate de barium.

Nous n'avons pas réussi à obtenir la phtalanilide correspondant au phtalate d'aniline neutre; on sait que, pour l'ammoniaque, on n'obtient pas non plus l'amide correspondante.

Exprimées par des formules de résidu, les deux anilides précédentes deviennent, An étant égal à ($C^6 H^7 N - H^2$) :

Acide phtalique.............	$C^8 H^6 O^4$;
Acide phtalanilique..........	$C^8 H^6 (O^3 An)$;
Anhydride phtalique.........	$C^8 H^4 O^3$;
Phtalanile..................	$C^8 H^4 (O^2 An)$.

ANILIDES CAMPHORIQUES.

L'acide camphorique donnant si aisément l'anhydride par la distillation sèche, nous avons de préférence employé ce dernier corps pour la préparation des anilides camphoriques.

L'aniline versée sur l'anhydride camphorique ne paraît pas s'y combiner; mais si l'on chauffe le mélange, on obtient deux anilides. Le produit, très-soluble dans l'alcool, reste vitreux par le refroidissement; on le reprend par l'ammoniaque étendue et chaude. Celle-ci dissout l'*acide camphoranilique*, tandis que le *camphoranile* reste à l'état insoluble.

Camphoranile.

Ce corps, qui correspond à la camphorimide dans la série de l'ammoniaque, reste sur le filtre après le traitement, par l'ammoniaque aqueuse, du produit de la réaction de l'aniline et de l'anhydride camphorique. Il est fort soluble dans l'éther et y cristallise facilement en belles aiguilles qui paraissent distilleret se sublimer sans altération.

0^{gr},303 de camphoranile légèrement fondu ont donné 0,826

d'acide carbonique et 0,200 d'eau; ou, en centièmes :

Carbone	74,3
Hydrogène	7,4

On en déduit la formule

$$C^{16}H^{19}NO^{2},$$

qui exige les rapports suivants :

C^{16}	192	74,7
H^{19}	19	7,4
N	14	
O^{2}	32	
	257	

La formule du camphoranile exprime la composition du camphorate d'aniline acide moins 2 équivalents d'eau :

$$C^{10}H^{16}O^{4}, C^{6}H^{7}N - 2H^{2}O = C^{16}H^{19}NO^{2}.$$

Le camphoranile fond à 116 degrés et donne, par le refroidissement, une masse un peu cristalline; il est insoluble dans l'eau froide et fort soluble dans l'alcool, ainsi que dans l'éther où il y cristallise facilement. Bouilli avec de l'eau, il entre en fusion, s'y dissout un peu et cristallise en petite quantité par le refroidissement. Si on le traite par une grande quantité d'eau, à laquelle on ajoute un peu d'alcool, il se dissout par l'ébullition et cristallise, par le refroidissement, en belles aiguilles, brillantes, et souvent d'un pouce de long.

Sa dissolution, dans un mélange d'eau et d'alcool auquel on a ajouté un peu d'ammoniaque, donne, par le nitrate d'argent, un précipité cristallin, probablement le *camphoranile argentique*.

Une solution aqueuse de potasse n'attaque pas le camphoranile; mais la potasse en fusion en dégage de l'aniline. Bouilli avec de l'ammoniaque concentrée, additionnée d'un peu d'alcool, le camphoranile finit par s'attaquer, et la so-

lution aqueuse dépose ensuite des aiguilles de camphoranilate d'ammoniaque.

Acide camphoranilique.

La liqueur ammoniacale provenant du traitement du produit de la réaction de l'aniline et de l'anhydride camphorique se remplit, par le refroidissement, d'une belle cristallisation en aiguilles. Pour purifier ces cristaux, on les a fait redissoudre dans l'eau, mais on n'a pas pu obtenir des cristallisations convenables; alors, on y a versé de l'acide nitrique qui a donné un précipité floconneux d'acide camphoranilique. On a lavé celui-ci avec de l'eau bouillante, et il s'est agglutiné en une résine molle.

Celle-ci, reprise par l'ammoniaque et l'alcool, a donné une solution qui a refusé de cristalliser; on a ainsi obtenu un sel presque sirupeux, qui, étendu d'eau, a laissé déposer une partie de son acide.

L'acide camphoranilique résineux, soumis à l'ébullition avec de l'eau, se ramollit d'abord, entre en fusion, puis, par une ébullition prolongée, se solidifie en prenant une structure cristalline. Si l'on ajoute une très-petite quantité d'alcool à l'eau, il se dissout un peu d'acide qui cristallise, par le refroidissement, en aiguilles entièrement blanches. Si l'addition de l'alcool est trop forte, l'acide se dépose à l'état huileux; mais l'eau mère alcoolique, étant décantée encore tiède, dépose des aiguilles microscopiques.

L'acide camphoranilique se présente donc sous deux modifications, l'une résineuse, l'autre cristalline. Nous l'avons analysé sous ces deux formes :

I. $0^{gr},312$ d'acide résineux ont donné 0,785 d'acide carbonique et 0,217 d'eau.

II. $0^{gr},317$ d'acide cristallisé en aiguilles ont donné 0,808 d'acide carbonique et 0,218 d'eau.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	I.	II.
Carbone	68,6	69,5
Hydrogène	7,7	7,6

Ces analyses démontrent que les deux modifications de l'acide camphoranilique renferment

$$C^{16}H^{21}NO^{3},$$

c'est-à-dire les éléments du camphoranile moins 1 équivalent d'eau, à l'exemple des autres acides anilidés.

La formule précédente exige :

C^{16}	192	69,8
H^{21}	21	7,6
N	14	
O^{3}	48	
	275	

Une métamorphose bien simple démontre l'exactitude de cette formule. Si l'on distille l'acide camphoranilique, il se résout entièrement en aniline et en anhydride camphorique ; or,

$$C^{16}H^{21}NO^{3} = C^{6}H^{7}N + C^{10}H^{14}O^{3}.$$

L'acide camphoranilique est très-peu soluble dans l'eau bouillante ; par le refroidissement, il se dépose des traces d'acide cristallisé. Il est fort soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Quand on chauffe l'acide résineux pour le dessécher, il se ramollit, puis cristallise en partie, tandis qu'une autre partie reste à l'état résineux.

Chauffé légèrement avec de l'acide sulfurique concentré, il développe de l'oxyde de carbone. Fondu légèrement avec de la potasse caustique, il dégage de l'aniline.

Camphoranilates. — L'acide cristallisé, étant dissous dans l'ammoniaque et neutralisé par un acide, donne des flocons blancs si la dissolution est extrêmement étendue ; mais ce

précipité se ramollit dans l'eau chaude. Comme dans un cas le *camphoranilate d'ammoniaque* a été obtenu en cristaux, et dans un autre à l'état incristallisable, on peut admettre qu'il existe aussi deux modifications de ce sel, correspondant aux deux modifications de l'acide.

La solution du camphoranilate d'ammoniaque donne, avec le nitrate d'argent, un précipité blanc de *camphoranilate d'argent,* un peu soluble dans l'eau.

0gr, 492 de ce sel ont donné 0, 139 d'argent.

Ce qui donne, en centièmes,

Argent....... 28,25.

Ce nombre est entièrement d'accord avec le calcul; en effet, la formule

$$C^{16}H^{20}AgNO^{3}$$

exige:

C^{16}.........	192	
H^{20}.........	20	
Ag.........	108	28,27
N..........	14	
O^{3}..........	48	
	382	

Les *camphoranilates de calcium et de barium* sont des sels solubles dans l'eau; du moins le camphoranilate d'ammoniaque ne précipite ni le chlorure de calcium, ni le chlorure de barium.

Les deux anilides que nous venons de décrire correspondent, comme les anilides phtaliques, au sel d'aniline acide, et se représentent de la manière suivante avec des formules de résidu, An = $(C^{6}H^{7}N - H^{2})$:

Acide camphorique........	$C^{10}H^{16}O^{4}$;
Acide camphoranilique.....	$C^{10}H^{16}(O^{3}An)$;
Anhydride camphorique....	$C^{10}H^{14}O^{3}$;
Camphoranile............	$C^{10}H^{14}(O^{2}An)$.

ANILIDE CARBONIQUE.

Les acides anilidés renferment, comme on l'a vu, les éléments de l'aniline, plus ceux d'un anhydride; l'acide camphoranilique se dédouble même exactement en ces deux corps, quand on le soumet à l'action de la chaleur.

Cette métamorphose se présente également dans un autre corps qui n'a pas encore été considéré comme une anilide, mais qui nous paraît appartenir à cette classe de combinaisons : nous voulons parler de l'*acide anthranilique* de M. Fritzsche. Ce corps, distillé brusquement, se décompose entièrement en aniline et en gaz carbonique :

$$C^7H^7NO^2 = C^6H^7N + CO^2.$$

Or l'acide anthranilique est monobasique, tandis que l'acide carbonique est bibasique; il y a donc ici le même rapport de basicité qu'entre les acides anilidés précédemment décrits et les acides d'où ils dérivent. Nul doute, d'après cela, que l'acide anthranilique ne représente l'*acide carbanilique*. Sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, il devra se transformer en acide sulfanilique, et dégager du gaz carbonique. Faute de matière, nous n'avons pu vérifier cette réaction.

ANILIDE SULFOCARBONIQUE.

L'un de nous a déjà obtenu la *sulfocarbanilide* (1), en faisant agir directement le sulfide carbonique sur l'aniline; la réaction est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène sulfuré. Or

$$CS^2 + 2C^6H^7N = H^2S + C^{13}H^{12}N^2S;$$

$C^{18}H^{12}N^2S$ représente la dianilide de l'acide sulfocarbonique; celui-ci étant bibasique, on a, en effet,

$$(C^6H^7N - H^2) = An;$$

(1) *Comptes rendus des travaux de Chimie.*

CH^2S^3 acide sulfocarbonique $(CS^2 + SH^2)$,
$CH^2(SAn^2)$ sulfocarbanilide.

Nous avons obtenu la sulfocarbanilide dans une autre réaction fort intéressante. Lorsqu'on chauffe un mélange d'aniline, de sulfocyanure de potassium et d'acide sulfurique, il distille de la sulfocarbanilide, en même temps qu'il se produit du sulfate d'ammoniaque; c'est peut-être le moyen le plus commode pour préparer cette anilide: on n'a qu'à dissoudre le produit dans l'alcool bouillant, qui le dépose alors, par le refroidissement, en belles paillettes nacrées et incolores; au microscope, on y remarque des tables rhombes. L'acide sulfurique, en réagissant sur le sulfocyanure, met en liberté de l'acide sulfocyanhydrique, et l'on a donc

$$CHNS + 2C^6H^7N = NH^3 + C^{13}H^{12}N^2S.$$

Voici une analyse du produit ainsi obtenu:

$0^{gr},300$ de matière ont donné 0,730 d'acide carbonique et 0,144 d'eau.

Ce qui donne, en centièmes:

Carbone......	66,4
Hydrogène....	5,3

Un accident nous a occasionné une déperdition de carbone: le sulfure de cuivre ayant bouché le tube à la fin de la combustion, nous n'avons pas pu y faire passer l'oxygène gazeux pour brûler tout le carbone. Aussi sommes-nous en perte de 2 pour 100 sur cet élément, car le calcul exige:

C^{13}.........	156	68,4
H^{12}.........	12	5,3
N^2.........	28	
S.........	32	
	228	

Il nous a paru superflu de répéter l'analyse, un examen comparatif de notre produit avec la sulfocarbanilide obtenue

par le sulfide carbonique nous en ayant démontré la parfaite identité. Au surplus, M. Hofmann annonce aussi, dans une Note (1), cette formation de la sulfocarbanilide par l'action de la chaleur sur le sulfocyanhydrate d'aniline.

Quand on évapore la dissolution aqueuse de l'acide sulfocyanhydrique et de l'aniline, jusqu'à consistance de sirop, et qu'on reprend par l'alcool bouillant, il se dépose, par le refroidissement, de petites aiguilles insolubles dans l'eau. Nous en avons eu trop peu pour en déterminer la nature. Soumis à la distillation sèche, ce produit dégage beaucoup d'ammoniaque, et donne une huile qui se concrète : celle-ci est la sulfocarbanilide. Il reste un résidu de charbon assez faible.

Qu'il nous soit permis d'ajouter ici quelques mots sur la manière dont l'*acide persulfocyanhydrique* se comporte avec l'aniline. Un mélange de cet alcaloïde et d'une petite quantité d'alcool ne dissout pas à chaud l'acide persulfocyanhydrique. Si l'on chauffe au contraire l'aniline anhydre avec cet acide, le mélange entre en fusion, et le tout devient liquide. La matière se prend par le refroidissement en une masse cristalline; celle-ci est insoluble dans l'eau, mais elle se dissout dans l'alcool et dans l'éther bouillants : c'est un mélange de soufre et d'une matière particulière, très-difficile à purifier. On le fait bouillir avec beaucoup d'eau additionnée d'un peu de potasse; on filtre la dissolution, et il reste alors du soufre si l'on n'a pas employé trop de potasse. Quand on neutralise ensuite la potasse par l'acide chlorhydrique, le corps particulier se précipite, mélangé encore d'une certaine quantité de soufre. On le fait cristalliser dans l'alcool bouillant, où il se dépose, par le refroidissement, en paillettes qui, examinées au microscope, représentent des parallélogrammes obliquangles. L'éther dissout aussi ce corps.

(1) *Annalen der Chemie u. Pharm.*, tome LVII, page 265.

Observations sur les anilides en général.

Examinons maintenant d'une manière générale le mode de formation, la composition et les propriétés des différentes anilides.

On a vu qu'on peut les obtenir indistinctement, soit par la décomposition des sels d'aniline par la chaleur (oxanilide, formanilide, acide sulfanilique), soit par l'action directe des anhydrides sur l'aniline (anilides camphorique, sulfocarbonique), soit par l'action de certains corps chlorés, donnant des acides au contact de l'eau [benzanilide, chlorocyanilide, cumanilide, anisanilide, cinnanilide (1)], soit enfin par l'action des acides eux-mêmes à une température élevée (anilides subériques, succiniques, phtaliques), ce qui revient à décomposer des sels d'aniline.

Tous ces procédés ne sont pas d'un emploi également facile. Il paraît néanmoins que les acides bibasiques s'anilifient plus facilement, au contact direct de l'aniline, que les acides monobasiques; les premiers donnent, suivant les proportions du mélange, tantôt la dianilide et l'anile, tantôt l'acide anilidé et la dianilide, tantôt l'acide anilidé et l'anile.

Avec un excès d'acide, on peut généralement obtenir des acides anilidés; ceux-ci s'obtiennent aussi (acides succinanilique, phtalanilique) en faisant bouillir les aniles avec une solution aqueuse d'ammoniaque. Les aniles fixent alors H^2O, et donnent les sels ammoniacaux de leurs acides anilidés, lesquels peuvent être précipités par un acide minéral.

Réciproquement, quelques acides anilidés (acide succinanilique) donnent l'anile par la distillation; ils éliminent alors H^2O. D'autres fois, les acides anilidés (acides camphoranilique et carbanilique) se scindent en anhydride et en aniline par l'action de la chaleur.

Les dianilides, et surtout les aniles, sont généralement vo-

(1) La cumanilide, l'anisanilide et la cinnanilide ont été récemment obtenues par M. Cahours. (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXIII, p. 327.)

latils sans décomposition, à moins cependant qu'on ne s'élève trop dans l'échelle des combinaisons; dans tous les cas, leur point de volatilisation est assez élevé. Les dianilides sont insolubles dans l'eau; les aniles y sont solubles en petite quantité; les acides anilidés sont encore plus solubles que ces derniers, bien entendu ils le sont d'autant plus qu'ils se trouvent placés plus bas dans l'échelle, mais toujours assez peu pour être précipités de leurs sels par les acides minéraux. L'alcool dissout bien mieux toutes les anilides.

Les dianilides, les aniles et les acides anilidés résistent généralement à l'action de la potasse aqueuse; mais ils dégagent tous de l'aniline quand on les chauffe avec de la potasse fondue.

Quant à la composition des anilides, elle est semblable à celle des amides. Cette composition fournit un nouvel appui à la loi, formulée par l'un de nous, sur le mode de saturation des corps copulés. Mais qu'on ne s'y méprenne pas; pour nous le mot copulé a un sens déterminé, tandis que, nous sommes fâchés de le dire, il n'en a aucun pour les chimistes de l'école de M. Berzelius. Ces chimistes ne se préoccupent pas, comme nous, du mode de formation et des métamorphoses des corps qu'ils nomment copulés, mais ils discutent à perte de vue sur ce qu'ils appellent les formules rationnelles des corps. Pour eux, tout est copulé: les alcaloïdes sont des corps copulés avec de l'ammoniaque; l'acide chloracétique est de l'acide oxalique copulé avec un chlorure de carbone, etc. Nous faisons grâce au lecteur de plus nombreuses citations.

Notre définition des *corps copulés* est sans équivoque. Nous appelons ainsi des combinaisons résultant de l'union directe de deux corps avec élimination des éléments de l'eau, combinaisons qui sont capables de régénérer ces deux corps quand on y fixe de nouveau les éléments de l'eau. A ce titre, les amides, les éthers, les anilides sont donc des corps copulés.

Or voici la loi de saturation (1) qui régit ces combinaisons. Si l'on représente par B la basicité du produit copulé, c'est-à-dire de l'éther, de l'amide, de l'anilide; par b et b' la basicité des deux corps avant l'accouplement, c'est-à-dire de l'acide et de l'alcool, de l'acide et de l'ammoniaque, de l'acide et de l'aniline; si enfin on représente par 0, 1, 2, 3,..., la basicité d'un corps neutre, d'un acide monobasique, bibasique ou tribasique, on arrive à l'expression générale

$$B = (b + b') - 1,$$

et qui, traduite en langage chimique, veut dire qu'un acide monobasique ne donne que des éthers neutres, des amides neutres, des anilides neutres, et point d'acides viniques, ni amidés ni anilidés. Cette formule générale dit encore que les acides bibasiques seuls (tels que les acides oxalique, sulfurique, camphorique, etc.), en même temps qu'ils donnent de semblables corps copulés neutres, fournissent aussi des acides viniques, amidés ou anilidés; mais, dans ces acides copulés, la capacité de saturation est moindre d'une unité par rapport à celle présentée par les acides bibasiques avant leur accouplement. En effet, toutes nos expériences sont d'accord pour prouver que les acides anilidés sont monobasiques, tandis que les acides simples qui y correspondent sont bibasiques.

Voici, comme preuve, les dosages que nous avons rapportés précédemment pour les sels d'argent des quatre acides anilidés.

Voici ces dosages :

	Expér.	Calcul en sup. monobas. les acid. anilid.	Calcul en sup. bibasiq. les acid. anilid.
Oxanilate d'argent.. ..	39,6	39,7	57,0
Succinanilate d'argent...	36,2	36,0	53,0
Subéranilate d'argent...	30,2	30,3	46,6
Camphoranilate d'argent.	28,3	28,3	44,2

(1) Gerhardt, *Comptes rendus des travaux de Chimie*, 1845, p. 161.

Les formules suivantes vont rendre manifeste cette différence de basicité entre les acides anilidés et les acides d'où ils résultent (nous avons mis en parenthèse l'hydrogène et le métal basiques; An représentera le résidu anilique $C^6H^7N - H^2$) :

Acide oxalique........	$C^2O^4(H^2)$;
Oxalate d'argent	$C^2O^4(Ag^2)$;
Acide oxanilique	$C^2O^3AnH(H)$;
Oxanilate d'argent.....	$C^2O^3AnH(Ag)$.
Acide succinique......	$C^4H^4O^4(H^2)$;
Succinate d'argent.....	$C^4H^4O^4(Ag^2)$;
Acide succinanilique...	$C^4H^5O^3An(H)$;
Succinanilate d'argent..	$C^4H^5O^3An(Ag)$.
Acide subérique.......	$C^8H^{12}O^4(H^2)$;
Subérate d'argent......	$C^8H^{12}O^4(Ag^2)$;
Acide subéranilique....	$C^8H^{13}O^3An(H)$;
Subéranilate d'argent...	$C^8H^{13}O^3An(Ag)$.
Acide camphorique....	$C^{10}H^{14}O^4(H^2)$;
Camphorate d'argent...	$C^{10}H^{14}O^4(Ag^2)$;
Acide camphoranilique.	$C^{10}H^{15}O^3An(H)$;
Camphoranilate d'arg...	$C^{10}H^{15}O^3An(Ag)$.

Ces faits sont concluants, l'acide sulfanilique et l'acide carbanilique (anthranilique) conduisent encore aux mêmes conclusions; car on a :

Acide sulfurique......	$SO^4(H^2)$;
Sulfate d'argent.......	$SO^4(Ag^2)$;
Acide sulfanilique.....	$SHO^3An(H)$;
Sulfanilate d'argent....	$SHO^3An(Ag)$.
Acide carbonique......	$CO^3(H^2)$;
Carbonate d'argent....	$CO^3(Ag^2)$;
Acide carbanilique. ...	$CHO^2An(H)$;
Carbanilate d'argent....	$CHO^2An(Ag)$.

Nous nous bornerons à ces citations, qui dispensent de tout commentaire.

Nous disions tout à l'heure que les *éthers* sont eux-mêmes des corps copulés, et appartiennent, par conséquent, à la même catégorie que les anilides et les amides. Aucun chimiste n'a encore fait remarquer cette extrême parenté qui existe entre les éthers et ces derniers corps, et cependant elle est bien réelle. L'analogie est complète dans la composition, le mode de formation, dans les métamorphoses et presque dans certaines propriétés physiques.

Quant à la composition des éthers et des acides viniques, ils suivent radicalement la même loi que les corps amidés ou anilidés. Si dans les formules qui expriment la composition ou les métamorphoses des éthers, on substitue 2 volumes d'aniline C^6H^7N, ou d'ammoniaque NH^3, à 2 volumes d'alcool C^2H^6O, on a exactement la composition des éthers et des acides viniques correspondants. En représentant par Δ un éther, une amide ou une anilide, on a :

Pour les amides, anilides, éthers des acides monobasiques.

$$\left.\begin{aligned}\Delta &= NH^3 + \\ &= C^6H^7N + \\ &= C^2H^6O + \end{aligned}\right\} \text{un acide monobasique renfermant H basique, moins } H^2O.$$

Pour les amides, anilides, éthers des acides bibasiques.

$$\left.\begin{aligned}\Delta &= 2\,NH^3 + \\ &= 2\,C^6H^7N + \\ &= 2\,C^2H^6O + \end{aligned}\right\} \text{un acide bibasique renfermant } H^2 \text{ basique, moins } 2\,H^2O.$$

Pour les acides amidés, anilidés, viniques.

$$\left.\begin{aligned}\Delta &= NH^3 + \\ &= C^6H^7N + \\ &= C^2H^6O + \end{aligned}\right\} \text{un acide bibasique renfermant } H^2 \text{ basique, moins } H^2O.$$

On le voit, les éthers neutres correspondent aux amides et aux anilides neutres ; les acides viniques aux acides amidés ou anilidés : de part et d'autre, mêmes équations dans le mode de formation, mêmes équations dans les métamor-

phoses. Il manquerait encore, pour que l'analogie fût complète, les corps éthérés correspondant aux amides, aux nitryles et aux cyanogènes. M. Fehling a décrit, il y a quelques années (1), une substance, $C^6H^8O^3$, obtenue par l'action du potassium sur l'éther succinique, et qui régénère également, par les alcalis, de l'alcool et de l'acide succinique. Cette substance est évidemment pour l'alcool ce que la succinamide et le succinanile sont pour l'ammoniaque et pour l'aniline ; car on a :

$$C^4H^6O^4 + C^2H^6O - 2H^2O = \text{corps de M. Fehling};$$
$$C^4H^6O^4 + NH^3 \quad - 2H^2O = \text{succinimide};$$
$$C^4H^6O^4 + C^6H^7N - 2H^2O = \text{succinanile}.$$

Peut-être, en soumettant les éthers à l'action de l'anhydride phosphorique, obtiendrait-on les termes correspondant aux nitryles et aux cyanogènes.

Ces rapports remarquables nous paraissent la condamnation la plus positive des théories que les partisans du système dualistique cherchent à adapter aux composés organiques. Les chimistes qui considèrent les éthers comme des sels ne pourront pas refuser une semblable théorie aux amides et aux anilides, car ce sont des corps de la même catégorie. Ceux qui croient exprimer la constitution des éthers soit par la théorie de l'éthyle, soit par celle de l'hydrogène bicarboné, ces mêmes chimistes devront, pour rester conséquents, imaginer des théories semblables pour les amides et les anilides. Mais que d'arbitraire, que de contradictions, que d'êtres hypothétiques dans toutes ces théories !

Et cependant, nous le disons à regret, la chimie enseignée partout, en Allemagne comme à Paris, dans les cours comme dans les ouvrages, c'est cette chimie des corps hy-

---

(1) *Revue scientifique*, tome XVI, page 456. — *Annalen der Chemie u. Pharmacie*, tome XLIX, page 192.



pothétiques. Nous ne cesserons de protester contre cette voie malheureuse dans laquelle la science s'est engagée depuis quelques années; nous ne cesserons de prêcher une marche plus vraie, plus conforme aux véritables intérêts de la science, puisqu'elle nous a déjà servi à rectifier de nombreuses erreurs dans les travaux de plus d'un chimiste.

Nous terminerons ce Mémoire par un tableau synoptique des anilides, exprimées par des formules de résidu et mises en regard des amides et des éthers correspondants. Dans ces formules, An équivaut à $(C^6H^7N - H^2)$, Ad à $(NH^3 - H^2)$, E à $(C^2H^6O - H^2)$, Ur à $(CH^4N^2O - H^2)$.

Tableau synoptique des anilides, avec les amides et les éthers correspondants.

ANILIDES.	AMIDES.	ÉTHERS.
SH^2O^3 / An } = $C^6H^7NSO^3$ ac. sulfanilique.	SH^2O^3 / Ad } = NH^3SO^3 acide sulfammique.	SH^2O^3 / E } = $C^2H^6SO^4$ ac. sulfoviniq.
CH^2O / An^2 } = $C^{13}H^{12}N^2O$ carbanilide.	CH^2O / Ad^2 } = CH^4N^2O carbamide ou urée.	CH^2O / E^2 } = $C^5H^{10}O^3$ éther carboniq.
CH^2S / An^2 } = $C^{13}H^{12}N^2S$ sulfocarbanilide.	Inconnu.	CH^2S / E^2 } = $C^5H^{10}O^2S$ éther sulfocarbonique.
CH^2O^2 / An } = $C^7H^7NO^2$ acide carbanilique ou anthranilique.	Inconnu.	CH^2O^2 / E } = $C^3H^6O^3$ ac. carbovinique
CH^2O / An } = C^7H^7NO formanilide.	Inconnu.	CH^2O / E } = $C^3H^6O^2$ éther formique.
$C^2H^2O^2$ / An^2 } = $C^{14}H^{12}N^2O^2$ oxanilide.	$C^2H^2O^2$ / Ad^2 } = $C^2H^4N^2O^2$ oxamide.	$C^2H^2O^2$ / E^2 } = $C^6H^{10}O^4$ éther oxalique.
$C^2H^2O^2$ / An / Ur } = $C^9H^9N^3O^3$ oxaluranilide.	Inconnu.	Inconnu.
$C^2H^2O^3$ / An } = $C^8H^7NO^3$ ac. oxanilique.	$C^2H^2O^3$ / Ad } = $C^2H^3NO^3$ acide oxamique.	$C^2H^2O^3$ / E } = $C^4H^6O^4$ ac. oxalovinique.
$C^4H^6O^2$ / An^2 } = $C^{16}H^{16}N^2O^2$ succinanilide.	$C^4H^6O^2$ / Ad^2 } = $C^4H^8N^2O^2$ succinamide.	$C^4H^6O^2$ / E^2 } = $C^8H^{14}O^4$ éther succiniq.
$C^4H^6O^3$ / An } = $C^{10}H^{11}NO^3$ ac. succinaniliq.	Inconnu.	Inconnu.

Tableau synoptique des anilides, avec les amides et les éthers correspondants.

ANILIDES.	AMIDES.	ÉTHERS.
$\left.\begin{matrix} C^4H^4O^2 \\ An \end{matrix}\right\} = C^{10}H^9NO^2$ succinanile.	$\left.\begin{matrix} C^4H^4O^2 \\ Ad \end{matrix}\right\} = C^4H^5NO^2$ bisuccinamide de d'Arcet.	$\left.\begin{matrix} C^4H^4O^2 \\ E \end{matrix}\right\} = C^6H^8O^3$ corps de Fehling.
$\left.\begin{matrix} C^7H^6O \\ An \end{matrix}\right\} = C^{13}H^{11}NO$ benzanilide.	$\left.\begin{matrix} C^7H^6O \\ Ad \end{matrix}\right\} = C^7H^7NO$ benzamide.	$\left.\begin{matrix} C^7H^6O \\ E \end{matrix}\right\} = C^9H^{10}O^2$ éther benzoïque
$\left.\begin{matrix} C^8H^{14}O^2 \\ An^2 \end{matrix}\right\} = C^{20}H^{24}N^2O^2$ subéranilide.	$\left.\begin{matrix} C^8H^{14}O^2 \\ Ad^2 \end{matrix}\right\} = C^8H^{16}N^2O^2$ subéramide.	$\left.\begin{matrix} C^8H^{14}O^2 \\ E^2 \end{matrix}\right\} = C^{12}H^{22}O^2$ éther subériq.
$\left.\begin{matrix} C^8H^{14}O^3 \\ An \end{matrix}\right\} = C^{14}H^{19}NO^3$ ac. subéranilique	Inconnu.	Inconnu.
$\left.\begin{matrix} C^8H^6O^3 \\ An \end{matrix}\right\} = C^{14}H^{11}NO^3$ acide phtalaniliq.	$\left.\begin{matrix} C^8H^6O^3 \\ Ad \end{matrix}\right\} = C^8H^7NO^3$ acide phtalamique.	Inconnu.
$\left.\begin{matrix} C^8H^4O^2 \\ An \end{matrix}\right\} = C^{14}H^9NO^2$ phtalanile.	$\left.\begin{matrix} C^8H^4O^2 \\ Ad \end{matrix}\right\} = C^8H^5NO^2$ phtalimide.	Inconnu.
$\left.\begin{matrix} C^8H^8O^2 \\ An \end{matrix}\right\} = C^{14}H^{13}NO^2$ anisanilide.	$\left.\begin{matrix} C^8H^8O^2 \\ Ad \end{matrix}\right\} = C^8H^9NO^2$ anisamide.	$\left.\begin{matrix} C^8H^8O^2 \\ E \end{matrix}\right\} = C^{10}H^{12}O^2$ éther anisique ou draconique.
$\left.\begin{matrix} C^9H^8O \\ An \end{matrix}\right\} = C^{15}H^{13}NO$ cinnanilide.	Inconnu.	$\left.\begin{matrix} C^9H^8O \\ E \end{matrix}\right\} = C^{11}H^{12}O$ éther cinnamiq.
$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{12}O \\ An \end{matrix}\right\} = C^{16}H^{17}NO$ cumanilide.	$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{12}O \\ Ad \end{matrix}\right\} = C^{10}H^{13}NO$ cuminamide.	$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{12}O \\ E \end{matrix}\right\} = C^{12}H^{16}O$ éther cuminiq.
$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{16}O^3 \\ An \end{matrix}\right\} = C^{16}H^{21}NO^3$ ac. camphoraniliq.	$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{16}O^3 \\ Ad \end{matrix}\right\} = C^{10}H^{17}NO^3$ ac. camphoramiq.	$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{16}O^3 \\ E \end{matrix}\right\} = C^{12}H^{20}O^3$ ac. camphovin.
$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{14}O^2 \\ An \end{matrix}\right\} = C^{16}H^{19}NO^2$ camphoranile.	$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{14}O^2 \\ Ad \end{matrix}\right\} = C^{10}H^{15}NO^2$ camphorimide.	Inconnu.

NOTE

Sur une méthode facile de mesurer la distance et la hauteur d'un point élevé accessible ou non accessible, fixe ou mobile, à l'aide d'un seul instrument et en n'observant qu'à une seule station (1);

PAR M. ÉLIE WARTMANN,
Professeur de Physique à l'Académie de Genève.

Les opérations géodésiques et astronomiques exigent très-fréquemment la connaissance de l'intervalle qui sépare deux points donnés. Si ces deux points sont fixes, les procédés ordinaires de la trigonométrie conduisent facilement au résultat désiré. Il suffit de déterminer une base et d'évaluer, depuis l'une et l'autre de ses extrémités, l'angle compris entre elle et l'objet; on se procure ainsi la valeur de deux angles et du côté adjacent. Le triangle est alors bientôt résolu.

Mais on est loin d'être aussi avancé pour le cas où l'un des points est en mouvement, cas d'une haute importance et qui se présente dans plusieurs problèmes stratégiques et cosmologiques. Il faudrait mesurer d'avance une ligne droite plus ou moins étendue, placer à ses deux bouts deux observateurs stationnaires qui, au même instant, dirigeraient sur un même point de l'objet les lunettes de leurs théodolites. Lorsque le point est visible simultanément depuis les deux stations, les montres bien d'accord, les observateurs également habiles; lorsque surtout l'objet conserve exactement ses formes ou n'en change qu'imperceptiblement, on comprend que cette méthode soit applicable et d'autant plus exacte qu'on répète les lectures sur les cercles à des temps

---

(1) *Bulletin des séances de la Société vaudoise des Sciences naturelles*, tome I, page 21 (séance du 2 février 1842). — *Voyez* aussi *Annales de Poggendorff*, tome LVI, page 635; et *Gehlen's Physikalisches Wœrterbuch*, tome XI, page 700.

moins éloignés, afin d'atténuer par des moyennes les erreurs probables. Mais, quand ces diverses circonstances font défaut, quand il n'y a qu'un seul observateur disponible, que l'objet varie d'apparence ou n'est pas visible à la fois des deux extrémités de la base, alors la mise à exécution du procédé devient impossible.

Telles sont les objections qu'on peut faire au moyen proposé par M. Pouillet (1) pour évaluer la *hauteur des nuages*. Comme cette question de physique a déjà attiré l'attention de savants illustres, tels que Jacques Bernoulli (2), Brice (3), Lambert (4) et plus récemment M. Arago (5), je ferai connaître la méthode que je propose en l'appliquant à cette recherche.

Choisissons dans un nuage immobile, ou qui ne se meuve pas avec une trop grande vitesse, un point quelconque N, *fig.* 1, *Pl. I*, reconnaissable à sa teinte ou à sa forme particulière. Plaçons-nous en un point élevé P, au sommet d'une colline ou d'une tour, ou même à la croisée de l'étage supérieur d'une maison. Ayons au-dessous de nous un plan réfléchissant MM′, telle qu'une surface tranquille d'eau ou de mercure, ou une grande glace horizontale. L'angle d'incidence d'un rayon lumineux qui frappe un miroir étant égal à l'angle de réflexion, il suffira de déterminer l'angle d formé par le rayon qui arrive directement du point N à l'œil avec le rayon PI qui l'atteint par réflexion en I, puis d'estimer la longueur PI, pour que le problème soit résolu.

En effet, en nommant e l'angle formé par le rayon ré-

(1) Note sur la hauteur, la vitesse et la direction des nuages; *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, t. XI, p. 717 (9 novembre 1840).

(2) *Acta Eruditorum*, 1688.

(3) *Philosophical Transactions*, 1766.

(4) *Mémoires de l'Académie de Berlin*, 1773.

(5) *Comptes rendus*, t. XI, p. 323 (24 août 1840). — *Annuaire du Bureau des Longitudes*, 1840, p. 316.

fléchi PI avec la verticale PS qui passe par le centre du cercle sur lequel on fait la lecture, on a évidemment que l'angle des rayons incident et réfléchi égale $2e$. Les deux angles d et l étant connus, il ne reste qu'à mesurer PI. Comme il pourrait être difficile de préciser le point I de la surface réfléchissante, on fera tourner la lunette autour de la verticale en conservant l'angle e constant, et l'on cherchera la longueur PL ou PE de la ligne qui sépare le point P de l'objet L ou E situé sur ses bords, *fig.* 2. Si l'observateur est au sommet d'une paroi verticale, sur une tour ou une maison, il n'aura qu'à mesurer sa hauteur au-dessus du plan réfléchissant PS $= h$, pour en tirer

$$\mathrm{PI} = \frac{\mathrm{PS}}{\cos e} = \frac{h}{\cos e}.$$

Cette valeur étant connue, on en déduit

$$h = \mathrm{PI} \cos e.$$

On a de même que le rayon incident,

$$\mathrm{IN} = \mathrm{PI} \cdot \frac{\sin d}{\sin (d + l)}.$$

Donc la hauteur verticale NQ $=$ H du nuage au-dessus du miroir est

$$(1) \qquad \mathrm{H} = \mathrm{IN} . \cos e = h \frac{\sin d}{\sin (d + l)},$$

et sa hauteur $\Delta = \mathrm{H} - h$ au-dessus de l'observateur,

$$\Delta = h \left[\frac{\sin d}{\sin (d + l)} - 1 \right].$$

Il suffit pour l'expérience d'employer un cercle placé verticalement et pourvu d'un tube sans verres. Une plaque métallique, noircie et percée à son centre d'un petit trou, sert d'oculaire. Le tube présente dans son intérieur également noirci une croisée de fils, et on lui donne une longueur suffisante pour n'admettre que les rayons utiles et non ceux

qui sont réfléchis par les objets placés autour du point qu'on observe. La surface miroitante peut être un étang, un lac, un large baquet d'eau ou de mercure, etc.

Outre sa simplicité expérimentale, le procédé que je viens de décrire et qui s'applique évidemment dans les mêmes cas que ceux dont il a été question, me semble présenter sur eux quelques avantages. Il est absolument indépendant de la présence du soleil au-dessus de l'horizon. Plus la base à mesurer PI sera considérable, plus l'approximation sera grande. Si le point N ne se meut que lentement, on pourra se servir de la méthode de Borda pour la répétition des angles et serrer ainsi de plus près leur valeur exacte; on pourra, de plus, observer à des temps peu éloignés et déterminer la vitesse de translation de l'objet, circonstance souvent utile à connaître. Remarquons, enfin, qu'il n'y a plus de possibilité à un seul observateur de confondre le point de mire avec d'autres points environnants; or cette confusion se présente fréquemment pour un nuage fugitif et qui demande, pour se déformer, moins de temps qu'il n'en faut, dans la méthode de M. Pouillet, aux deux observateurs pour regagner leur poste et observer après s'être concertés.

Si le vent ou toute autre cause empêchait d'employer un liquide comme miroir, on lui substituerait une glace étamée bien plane, d'aussi grande dimension que possible, et qu'on placerait horizontalement à l'aide de niveaux et de vis de cale ou de petits coins.

M. le professeur Whewell, de Cambridge, a tout récemment proposé (1) d'apprécier la hauteur des nuages ou d'une montagne à l'aide de la formule

$$(2) \qquad H = h \cdot \frac{\sin(\alpha + \beta)}{\sin(\alpha - \beta)},$$

---

(1) *Reports of the Bristish Association,* 1846; *Transactions of the Sections,* p. 15.

dans laquelle

H est la hauteur du nuage au-dessus d'un miroir horizontal ;

h la hauteur verticale de l'observateur au-dessus de ce miroir ;

α l'angle de dépression d'un point N quelconque du nuage au-dessous du plan horizontal XY, *fig.* 3, passant par l'œil de l'observateur ;

β l'angle d'élévation du même point au dessus de ce plan.

Afin de déterminer rapidement le multiplicateur de h, sans prétendre pour H à une rigoureuse exactitude, l'auteur remarque que les variations de $(\alpha - \beta)$ ont une beaucoup plus grande influence que celles de $(\alpha + \beta)$. Il propose, en conséquence, de construire une table à double entrée, dans laquelle les valeurs de $(\alpha - \beta)$ varient de degré en degré, et celles de α de 5 en 5 degrés. Les valeurs intermédiaires s'obtiendraient par l'interpolation.

Or la formule (2) est évidemment identique avec l'équation, puisque

$$\alpha + \beta = d$$

et

$$\sin(\alpha - \beta) = \sin(d + l).$$

Le savant maître du collége de la Trinité ne s'est pas souvenu qu'au moment où il communiquait sa méthode à la section de Physique de l'Association Britannique, réunie à Southampton en 1846, je l'avertis que j'avais publié depuis plus de quatre ans un procédé tout semblable.

CINQUIÈME MÉMOIRE SUR L'INDUCTION (1);

PAR M. ÉLIE WARTMANN (2).

§ XVII. — SUR LA NON-PROPAGATION PAR RAYONNEMENT DE L'ÉLECTRICITÉ DYNAMIQUE.

146. Le rayonnement et la conductibilité sont les deux seuls modes connus par lesquels les fluides impondérables se propagent. Le premier, possédé en commun par le calorique et la lumière, a fourni aux théoriciens plus d'une occasion de discuter la valeur relative des systèmes de l'émission et de l'ondulation. La conductibilité est une seconde forme de propagation propre au calorique, et que la lumière ne présente pas. Quel est le vrai caractère de transmission de l'électricité? C'est une question importante, et dont la solution exige des expériences directes.

147. L'analogie ne fournit aucune donnée propre à inspirer quelque confiance. On est généralement d'accord que les agents impondérables se séparent en deux groupes distincts. La lumière et le calorique rayonnant sont régis par des lois tellement semblables, que M. Melloni (3) et d'autres physiciens admettent l'identité de leur nature. Il en est de même, depuis Ampère, pour l'électricité et le magnétisme, dont les propriétés analogues se résument en des phénomènes d'attraction, de répulsion et d'induction. Les seules manifestations communes aux quatre fluides sont leur impondérabilité, leur faculté de s'engendrer mutuellement

(1) Communiqué à la *Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève*, dans sa séance du 2 mars 1848.

(2) *Voyez* les premier, deuxième et troisième Mémoires, tome XIX, pages 257, 281 et 385, et le quatrième Mémoire, tome XXII, page 5 (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série).

(3) Sur l'identité des diverses radiations lumineuses, calorifiques et chimiques, vibrées par le soleil et les sources terrestres. *Bibl. Univ.*, t. XXXIX, p. 168.

dans la matière et de réagir dans divers cas les uns sur les autres, leur incapacité de franchir librement certain corps (opaques, athermanes, isolants), enfin leur extrême vitesse de propagation. Mais ces ressemblances ne permettent pas de décider si l'électricité se transmet par *rayonnement*, comme pourrait le faire croire son mouvement plus rapide que celui de la lumière, ou par *conductibilité*, à la manière du calorique de contact, ainsi qu'on l'a supposé par une sorte de convention universelle dont le langage scientifique fait foi. Les expressions de corps *conducteurs* et corps *isolants* n'ont acquis une importance théorique qu'à partir des travaux remarquables d'Ampère sur la propagation de l'électricité (1), et de M. Faraday sur l'induction des particules contiguës (2).

148. Dans ses *Recherches sur quelques points de l'électricité voltaïque*, M. Vorsselman de Heer a émis l'opinion que la vitesse du courant ne dépend que de la *matière* du conducteur, de même que la rapidité du son n'est modifiée que par la *nature* du milieu dans lequel il se transmet (3). S'il en était ainsi, les hypothèses proposées sur le mode de propagation et sur la nature du fluide électrique seraient bien simplifiées. Mais le phénomène est probablement plus compliqué, et M. Poggendorff vient de montrer que la rapidité de translation du courant de la pile paraît être proportionnelle au produit de la conductibilité du milieu par sa section (4).

149. Le but de ce Mémoire est d'établir expérimentalement que la propagation rectiligne, condition fondamentale de tout rayonnement, ne se vérifie pas pour l'électricité

---

(1) *Sur le mode de transmission des courants électriques et sur la théorie électrochimique*. Ce Mémoire, qui était resté inédit, a été publié dans la *Revue scientifique de Quesneville*, t. XXXI, p. 171; novembre 1847.

(2) *Experimental Researches in Electricity*, §§ 18 et 19, *Phil. Trans.*, 1838.

(3) *Bulletin des Sciences physiques et naturelles en Néerlande*, 1839; t. I, p. 319.

(4) *Annalen der Physik und Chemie*, 1848, n° 3; t. LXXIII, p. 355.

dynamique qui ne possède conséquemment point la faculté de se réfléchir, de se réfracter et de se polariser. Les expériences que je vais décrire ont été faites sur l'invitation et avec le concours de mon ami, M. Ch. Cellérier, licencié ès sciences mathématiques; elles acquièrent un certain à-propos par la récente publication de M. le professeur Maas (1).

150. L'appareil dont on a fait usage est représenté en plan dans la *Pl. I, fig.* 1, et en coupe dans la *fig.* 2. AB est un tube de verre long de 1 mètre, percé d'un petit canal intérieur et disposé horizontalement. Il se termine, d'une part, au fond d'un entonnoir vertical C, de même substance, et, de l'autre, au centre d'un vase cylindrique de terre DD', dans lequel il pénètre par une ouverture qui se ferme à l'aide du bouchon *a*. Le vase est partagé en deux chambres égales et isolées par la lame de verre *bb*, mastiquée dans une position perpendiculaire à l'axe du tube. Toutes les parois de ces deux capacités sont recouvertes de plusieurs couches de vernis à la gomme laque. Sur le milieu de la lame, on a fixé une pièce dessinée en détail dans la *fig.* 3. Elle se compose d'un gros cylindre de cuivre dont le pied a été fendu en *e*. L'excentricité de cette rainure permet de faire coïncider exactement l'axe vertical, auquel elle est parallèle, avec l'embouchure *v* du tube AB. Plus haut se voit un trou diamétral *f*, dans lequel on fixe, par la vis de pression *g*, l'extrémité du fil *αα*. Enfin la partie supérieure du cylindre *dd* est percée suivant l'axe, et sur une longueur de $0^m,035$, d'une ouverture légèrement conique, dans laquelle tourne à frottement doux la pièce *h*, pourvue d'une embase qui règle son enfoncement. A son extrémité, cette pièce présente un trou carré qui reçoit la tige *i* serrée par la vis *k*. La branche *i* est elle-même percée de manière à

---

(1) Considérations sur le mouvement de la dynamie électrique; *Bulletins de l'Académie royale de Bruxelles*, séance du 10 juillet 1847. — *L'Institut* du 5 janvier 1848.

recevoir le fil de cuivre *l*, dont on modère la longueur utile au moyen de la vis *n*, et dont la partie inférieure, isolée dans un tube de verre *m*, n'est à nu qu'à la base de celui-ci.

151. L'expérience se fait avec un élément voltaïque P, dont la nature varie suivant la sensibilité du rhéomètre G. Les premiers essais ont eu lieu à l'aide d'un couple formé de deux lames carrées, cuivre et zinc, de $0^{m},035$ de côté; les autres, en se servant d'un fil de cuivre et d'un fil de fer plongés dans de l'eau pure. Les extrémités polaires arrivent dans le mercure des verres *p* et *q*.

152. Ces verres communiquent avec deux autres godets semblables E, F, au moyen des branches métalliques *r* et *s*, détaillées dans la *fig.* 4. La première *r* est un gros fil de cuivre recourbé deux fois, et dont la partie horizontale est enveloppée dans un tube de verre. L'autre, *s*, est un fil de même diamètre à trois courbures; sa partie moyenne est isolée dans de la cire. Ces deux pièces ont leurs extrémités amalgamées; elles constituent un rhéotrope très-simple, qui m'a été utile dans un grand nombre de recherches (1).

153. On remplit de mercure purifié le réservoir C, le tube AB et les deux compartiments D, D′ jusqu'au niveau général $o\,o'\,o''\,o'''$. Puis on réunit C avec le godet E, par le fil métallique δ. Le courant suit alors le mercure du canal AB. Pour le ramener de D en F, on lui offre deux voies dont les résistances soient égales ou à peu près. L'une est le fil α, qui vient aboutir à l'ouverture *f* de la pièce représentée dans les *fig.* 2 et 3; un excellent rhéomètre multiplicateur de Gourjon G, dont les aiguilles ne font qu'une oscillation simple en vingt-six secondes, a été interposée dans son développement. L'autre voie consiste dans le fil β de dimensions déterminées, et qui plonge en *z* dans le mercure de la chambre D : il ne communique avec ce liquide

(1) *Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève*, t. IX, p. 119. — *Archives de l'Électricité*, t. I, p. 74.

que par sa pointe inférieure, et demeure isolé sur une longueur suffisante au moyen d'une garniture de verre dont il est recouvert. Cette disposition est analogue aux arrangements que j'ai décrits en employant la méthode des dérivations (74 à 79).

154. Le principe sur lequel se fonde notre mode d'expérimentation est facile à comprendre. Supposons que les fils α et β aient une égale résistance, et que, le second se terminant en z, à une distance Bz de l'extrémité du canal AB, un allongement convenable de la tige i fasse aboutir le premier en z', la longueur Bz' étant égale et symétrique à Bz. Alors chacun d'eux livrera passage à un courant de même intensité, et cette intensité sera la moitié de celle du flux qui s'est écoulé par le canal AB. Or, le couple P étant de petites dimensions et faiblement excité, tandis que les fils α et β sont épais et de bons conduits, un quelconque de ceux-ci, pris isolément, aurait suffi à la décharge. Si l'électricité se propage par rayonnement, les portions du courant total transmises par chacun des circuits varieront avec les positions respectives des points de contact des fils avec le mercure. L'extrémité de β plongeant toujours en z, amenons en z'' celle de α. Ainsi placé dans le prolongement de l'axe du tube et sur la route des rayons électriques qui en sortent en un *faisceau parallèle*, ce fil α sera parcouru par un courant plus fort, et la déviation rhéométrique augmentera. La quantité du fluide qui s'écoulera dans le fil β sera diminuée proportionnellement.

155. Cette inégalité dans la répartition des parties du courant total entre les deux circuits pourra être accrue en raccourcissant le bras $k\pi$ et en rapprochant ainsi le point z'' de l'embouchure ν. Nous avons été jusqu'à enfoncer le bout du fil α de $0^m,025$ *dans* le canal AB, dont le diamètre était plus considérable, en sorte qu'il restait encore un mince anneau de mercure autour du fil.

156. On peut changer à volonté la position de l'extré-

mité du fil β, et faire décrire à la surface terminale du fil α tous les arcs possibles autour du point ν, en donnant une valeur quelconque au rayon de rotation $k\pi$: la déviation du rhéomètre demeure absolument *constante*. Il n'en est ainsi qu'à cause de la grande faculté conductrice du mercure; car si on lui substitue du sulfate de cuivre en solution saturée, on trouve des différences dans la position de l'index. Mais ces différences sont produites par les variations de résistance des filets de liquide interposés entre l'embouchure du tube AB et les extrémités des circuits.

157. La même invariabilité dans l'indication rhéométrique persiste lorsqu'on modifie d'une manière successive ou simultanée les profondeurs d'immersion des fils α et β.

158. On ne peut attribuer à un phénomène de réflexions intérieures le résultat de ces expériences. En admettant une cylindricité parfaite du vase DD′, tous les rayons électriques auraient été ramenés, par des réflexions latérales, vers l'embouchure ν du tube AB qui en occupe le centre. Quoique notre vase ne présentât point rigoureusement cette forme géométrique, il en différait assez peu pour qu'on pût admettre qu'un très-petit nombre de rayons réfléchis arrivait au fil β plongeant en z à $0^{m},13$ de l'embouchure.

159. J'ai voulu démontrer aussi que la distribution relative d'électricité entre les deux fils α et β n'est pas due à une réflexion totale du fluide à la surface du mercure, et dans ce but, j'ai fait construire la pièce représentée dans la *fig.* 5. Un gros fil de cuivre *ttt* est recourbé de telle sorte que ses extrémités deviennent parallèles et peu distantes : elles sont, du reste, enchâssées dans des tubes de verre *uu*, qui ne laissent à nu que les surfaces terminales du fil. Celui-ci est fixé entre deux pièces de bois H, dont l'une est serrée contre l'autre à l'aide d'une vis de pression x. Une découpure y permet d'établir ce système à califourchon sur la lame de verre *bb*, et de le promener sur toute sa longueur à droite et à gauche du cylindre *d*. On fait alors arriver

dans le compartiment D′ l'extrémité du fil β. L'expérience prouve que la déviation du rhéomètre n'est nullement affectée par les diversités de position et d'enfoncement des fils β et *t*, qu'elles soient ou ne soient pas accompagnées de changements analogues dans le lieu et la profondeur d'immersion de l'autre fil *l*, extrémité de α.

160. Le tube AB a été disposé au centre d'un autre sur lequel on a enroulé 4 mètres d'un fil de cuivre recouvert de soie. On a excité dans ce fil le courant de dix forts éléments de Grove (139), rendu intermittent au moyen du commutateur décrit (122). Le rhéomètre a été placé à l'abri de l'influence électromagnétique de cette longue bobine. L'induction produite dans le mercure contenu en AB n'a rien changé à la constance d'indication de l'instrument.

161. Le même résultat a été obtenu en faisant passer dans le cylindre inducteur la portion du fil α qui joint le rhéomètre avec le godet F. Ces deux expériences confirment les conclusions exposées dans le § XIII.

162. On a eu soin d'alterner le sens du courant de la pile P dans chacun des essais qui précèdent, en plaçant les pièces *r* et *s* tantôt parallèlement, tantôt en croix, c'est-à-dire en mettant le godet *p* en communication avec E, puis avec F, et en joignant le godet *q* avec F, puis avec E. Ces renversements dans la direction du courant en ont occasionné de correspondants dans le sens de la déviation de l'aiguille du rhéomètre, mais non pas altéré l'amplitude de cette déviation.

163. Ainsi se trouve établi ce fait fondamental, que l'électricité sous forme de courant ne se transmet pas par rayonnement rectiligne. Sa propagation résulte-t-elle d'actions de tranche à tranche dans les corps nommés conducteurs, comme on l'admet pour le calorique de contact? C'est ce qui paraît chaque jour plus probable, malgré l'extrême vitesse avec laquelle elle s'effectue. Je me propose

d'examiner très-prochainement au même point de vue l'électricité de tension.

164. Je ferai remarquer que les conclusions du présent travail confirment celles de mon deuxième Mémoire. On a pu objecter que si l'électricité se propage par ondulations comparables par leur extrême petitesse à celles qui constituent la lumière, aucune des trois méthodes que j'ai employées n'est assez précise pour témoigner pour ou contre l'interférence. Je ne veux pas m'appuyer de la probabilité, que celle-ci se serait montrée, au moins une fois, dans les centaines de répétitions qui ont été faites de chaque expérience. Il me suffit de rappeler que la propagation rectiligne n'existant pas, *l'interférence est impossible*.

MÉMOIRE SUR LES TEMPÉRATURES DE LA MER GLACIALE A LA SURFACE ET A DE GRANDES PROFONDEURS;

PAR M. CH. MARTINS.

Dans ses deux voyages au Spitzberg, *la Recherche* traversa quatre fois cette partie de la mer Glaciale qui sépare l'extrémité septentrionale de la Norwége des côtes occidentales du Spitzberg. L'espace sillonné par la corvette s'étend, en longitude, de 4° 53′ à 21° 26′ est de Paris; il a donc 16° 30′, ou 627 kilomètres de large dans le sens des parallèles. En latitude, le parcours total du navire comprend 9 degrés ou 990 kilomètres, savoir, de 70° 40′ à 79° 34′. Ces quatre voyages ont été effectués au milieu de l'été. En 1838, la corvette quitta la Norwége le 15 juillet, et y revint le 12 août. L'année suivante, elle sortit du port de Hammerfest le 17 juillet, et y rentra le 22 août. Pendant ces deux mois, l'étude de la température de cette mer à la surface, au large, près des côtes, à de grandes profondeurs et dans le voisinage des glaciers, nous occupa

constamment, M. Bravais et moi. J'ai réuni dans ce Mémoire les principaux résultats que nous avons obtenus.

I. — Température de la mer a la surface.

Pendant le premier voyage, les chefs de timonerie notaient cette température toutes les deux heures; pendant le second, toutes les trois heures (1). L'instrument employé était le *thermomètre plongeur de Bunten*, appareil où le thermomètre est enveloppé d'un tube de verre muni inférieurement d'une soupape qui s'ouvre de bas en haut (2). Après l'avoir plongé à plusieurs reprises dans la mer, on le ramène à bord, environné par l'eau même dont on veut connaître la température.

Afin de ne réunir que des chiffres comparables entre eux, j'ai divisé l'espace parcouru par *la Recherche* en trois zones parallèles à l'équateur, embrassant chacune 3 degrés latitudinaux. Le tableau suivant présente les moyennes des températures de l'air et de la mer, que j'ai déduites des 316 observations isolées.

Tableau des températures moyennes de l'air et de la mer Glaciale à la surface.

ZONES LATITUDINALES.	AIR.	MER.	DIFFÉRENCE.
	°	°	°
De 70° 40′ à 74°	5,93	5,34	0,59
De 74° à 77°	2,72	3,94	— 1,22
De 77° à 79° 34′	3,09	2,68	0,41
Moyennes	3,91	3,99	— 0,22

Le maximum observé à la surface de la mer a été de 7°,3, l'air étant à 5°,3. Le minimum, 0°,0, l'air étant à 2°,2.

---

(1) *Voyez* les observations originales; *Voyages au Spitzberg de la corvette* la Recherche: Météorologie, t. I, p. 37 à 51, et 86 à 95.

(2) La description et la figure de cet instrument se trouvent *ibid.*, t. I, p. 15.



La troisième colonne de ce tableau met très-bien en évidence le décroissement de la température de la surface à mesure qu'on s'approche du pôle; celui de l'air est moins régulier. On peut encore déduire de ce tableau les conséquences suivantes :

1°. Au milieu de l'été, la température de la mer Glaciale est sensiblement égale à celle de l'air.

2°. Toutefois, en moyenne, celle de la mer est un peu plus élevée, ce qui tient à l'influence du *Gulfstream*, courant d'eau chaude dont la source est dans le golfe du Mexique, et qui va se perdre sur les côtes occidentales de la Norwége et du Spitzberg.

3°. Cette influence est surtout très-marquée entre le 74e et le 77e degré de latitude, c'est-à-dire en pleine mer. La température de l'eau y est notablement supérieure à celle de l'air. C'est pour ainsi dire l'état normal de la mer Glaciale.

4°. Dans le voisinage des terres, les températures moyennes de la mer et de l'air tendent à se rapprocher : cependant l'air est toujours un peu plus chaud. Ce rapprochement tient à deux causes différentes. Sur les côtes du Spitzberg, la mer est refroidie (1); mais sa température s'abaisse seulement un peu au-dessous de celle de l'air. Sur celles de la Norwége, la mer est réchauffée; mais l'atmosphère l'est un peu davantage.

5°. Les observations originales prouvent encore que les différences entre le minimum et le maximum de *chaque jour* sont très-faibles en pleine mer. Du 74e au 77e degré de latitude, cette différence *moyenne* a été de 1°,96 pour la surface de la mer, et de 2°,02 pour l'air.

6°. L'écart maximum observé a été, pour la mer, de

(1) *Voyez* plus bas, p. 224.

4°,5; pour l'air, de 3°,7. L'écart minimum a été de 0°,5 pour la mer, et de 0°,8 pour l'air.

Ces chiffres n'ont rien d'extraordinaire, si l'on se rappelle qu'en pleine mer la température change peu, et qu'à ces hautes latitudes et dans cette saison, le soleil reste toujours sur l'horizon.

Influence des côtes du Spitzberg sur la température de la surface de la mer. — Dans les derniers jours de juillet 1839, la corvette courait des bordées sur la côte occidentale du Spitzberg, pour s'élever à la hauteur de Magdalena-Bay, où elle cherchait un mouillage. Nous résolûmes, M. Pottier et moi, de profiter de cette circonstance pour étudier l'influence de ces côtes sur la température de la mer. Nous notâmes d'heure en heure les indications du thermomètre plongeur, pendant que nous nous rapprochions de la côte dans la bordée de terre, et que nous nous en écartions dans la bordée de large. Ces séries de températures, prises pendant cinq jours, me paraissent devoir mettre en évidence l'influence générale de cette terre sur la température de la mer, et éliminer complétement les anomalies locales dues à des hauts-fonds, des écueils, des courants partiels et des remous. Dans toutes les bordées de terre, les deux dernières exceptées, la corvette ne s'est jamais approchée à plus de 26 kilomètres de la côte. Celles du large l'en éloignaient souvent à plus de 80. La température baissait chaque fois que la bordée de terre nous ramenait vers la côte; elle montait, au contraire, à mesure que la bordée du large nous en éloignait. Pour mettre cette influence hors de doute, j'ai rapproché, dans un petit tableau résumé, les températures moyennes prises à des distances de la côte toujours croissantes. Le résultat ne saurait être altéré par la différence de latitude, car la corvette a louvoyé entre 76° 47′ et 79° 28′, ce qui donne une différence de 2° 41′ seulement. D'ailleurs, la surface de la

mer était plus froide, à égale distance de la côte, sous le 77e que sous le 79e degré.

Accroissement de la température de la mer à sa surface, à mesure qu'on s'éloigne de la côte du Spitzberg.

A moins de 40 kilomètres de la côte....	1°,70;
Entre 40 et 60 kilomètres............	2 66;
Entre 60 et 80 kilomètres............	3.75.

Cet abaissement de la température est-il dû à l'influence de la terre? Je ne le pense pas. Les côtes du Spitzberg sont accores; or il paraît démontré que ce sont les plages basses et les hauts-fonds qui tendent plus spécialement à refroidir la couche d'eau qui les recouvre (1); mais il ne faut pas oublier que toutes les baies, tous les fiords qui découpent cette île, sont bordés de glaciers immenses, dont l'extrémité s'avance sur la mer. A la marée haute, l'eau baigne et fond leur partie inférieure. A la marée basse, des portions considérables de ces glaciers s'écroulent, et deux fois par jour le jusant entraîne au large des légions de glaces flottantes. Pour donner une idée de la grandeur de ces glaciers, je me contenterai de rappeler que les sept glaciers (*seven ice hills* des navigateurs anglais) que nous avons longés le 31 juillet 1839, ont chacun 2 kilomètres de long sur 60 mètres de haut. Le glacier de Hornsound, au sud de l'île, vu par Scoresby (2), occupe, le long de la côte, un espace de 20 kilomètres, et sa hauteur est de 120 mètres. Au nord du Spitzberg, dans le détroit de Waygatz, par 79° 40', le lieutenant Foster a relevé un glacier qui mesurait $16^{kil},6$ le long de la côte. Sa hauteur était de 45 mètres (3).

---

(1) Arago, Instructions relatives au voyage de circumnavigation de *la Bonite* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, t. I, p. 402; 23 novembre 1835).

(2) *Account of the arctic regions*, t. I, p. 102.

(3) Parry's *Attempt to reach the north pole*, p. 133; et la carte intitulée : *A survey of the principal points on the northern coast of Spitzbergen.*

Je pense donc que c'est principalement la fusion de ces glaciers qui abaisse la température de la mer.

Je le crois d'autant plus, que la science nous fournit une autre démonstration empruntée à des expériences d'un ordre complétement différent : je veux parler des recherches sur la pesanteur spécifique de l'eau salée dans les mers arctiques. Le docteur Marcet, auquel on doit un grand travail (1) sur ce sujet, avait remarqué que l'eau prise à la surface des mers arctiques, lorsqu'elles sont couvertes de glaces flottantes, est spécifiquement beaucoup plus légère que celle du fond, à cause de son mélange avec l'eau douce, résultant de la fusion de ces masses de glace. Or il est impossible de supposer qu'une fusion assez considérable pour altérer la densité de l'eau salée n'abaisse pas notablement la température de la mer. En effet, les $\frac{7}{8}$ d'une glace flottante étant immergés, c'est presque uniquement à l'eau ambiante qu'elle emprunte les 79 degrés de chaleur latente qui la font passer de l'état solide à l'état liquide. Le mélange d'eau douce et d'eau salée qui en résulte, étant spécifiquement plus léger que l'eau salée des couches inférieures, tend à se maintenir en haut, et à déprimer la température de la surface. Ces résultats sont la conséquence immédiate du tableau de M. Marcet (2), que je mets sous les yeux du lecteur :

---

(1) On the specific gravity and temperature of sea-water in different parts of the Ocean (*Philosophical Transactions*, for 1819, p. 162).

(2) *Philosophical Transactions*, for 1819, p. 169.

Pesanteurs spécifiques de l'eau salée à la surface et à diverses profondeurs, lorsque la mer est couverte de glaces flottantes.

DATES.	LATITUDE.	LONGITUDE.	PESANTEURS SPÉCIFIQUES.		
13 juillet 1818..	80°26' N.	8°55' E.	1022,55 1027,14	surface. à 427^{m}	Franklin.
12 août 1818...	75.54	67.52 O.	1022,70 1025,90	surface. à 144^{m}	Ross.
21 août 1818....	76.32	78.66	1024,05 1026,22	surface. à 144^{m}	Ross.

Ainsi, comme on le voit, l'eau de mer à la surface avait une densité moyenne de 1023,10; à 144 mètres de profondeur, cette densité était de 1026,06, et à 427 mètres, de 1027,14.

Il est une autre influence moins directe et moins constante qui doit s'ajouter souvent à celle des glaces flottantes, pour abaisser la température de la mer près des côtes du Spitzberg. Dans cette île, toutes les vallées sont occupées par des glaciers, le reste par des champs de neige; les sommets les plus aigus en sont seuls dépouillés. L'air qui passe sur cette terre glacée doit donc nécessairement se refroidir à son contact, et abaisser la température plus élevée des eaux du *Gulfstream*, qui longent la côte occidentale de l'île.

Cet abaissement de la température de la mer des côtes du Spitzberg favorise singulièrement la formation de la banquise de glace qui l'entoure chaque hiver, et qui, au delà du 80e degré de latitude, l'assiége même en été. On conçoit que la mer se gèle d'abord sur les côtes, et que la banquise s'appuie sur elles pour s'avancer en pleine mer. Le refroidissement s'opérant par la surface, c'est aussi à la surface que la congélation commence; il ne saurait donc se former de glace de fond (*grundeis*) sur les côtes du Spitzberg. Ces assertions sont confirmées par les sondes thermométriques que Scoresby a faites au printemps, et dans lesquelles il a

toujours trouvé que la température de la surface (1) était plus froide que celle du fond.

Influence des côtes de Norwége sur la température de la mer à la surface. — Pour achever de mettre hors de doute l'influence réfrigérante des glaciers du Spitzberg, j'ai étudié la marche de la température de la mer, chaque fois que *la Recherche* s'est approchée de l'extrémité septentrionale de la Norwége pour entrer dans le port de Hammerfest. La côte est accore comme celle du Spitzberg; mais les glaciers ne descendent pas jusqu'à la mer. Dans cinq atterrages, au lieu d'une diminution de la température, j'ai constaté un accroissement faible, quoique réel. Une fois cependant il a été nul; mais il a été très-marqué dans l'atterrage du 28 juin 1840 (2). Par 70° 33' de latitude nord, et à 760 kilomètres de la côte, la température moyenne diurne de la mer à la surface fut de 4°,0. Le 1er juillet, par 69° 52' de latitude, et à 494 kilomètres de la côte, elle s'élève à 7°,5; le 3 juillet, par 70° 11', et à 266 kilomètres, elle est de 8°,3; enfin le 7, par 70° 59', et à 76 kilomètres de la côte, je la trouve de 8°,5. Dans le fiord même de Hammerfest, elle se maintint au même degré pendant toute la journée du 8 juillet. Les cinq autres atterrages ne donnent pas, à beaucoup près, des accroissements aussi évidents que celui-ci; aussi n'oserais-je affirmer que la température de la mer augmente toujours lorsqu'on s'approche des côtes de la Norwége (3). Mais il est évident qu'elles n'ont pas l'in-

---

(1) *Voyez* plus bas, p. 241.

(2) *Voyages en Scandinavie et au Spitzberg de la corvette* la Recherche: Météorologie, t. I, p. 143 à 146.

(3) Péron avait aussi conclu de ses expériences sur les côtes de la Nouvelle-Hollande, jointes à celles que Masigli et de Saussure avaient faites dans la Méditerranée, et Donati dans le golfe Adriatique, que la température de la mer était plus élevée dans le voisinage des côtes qu'en pleine mer. Ces résultats ont été confirmés par M. Aimé, dans ses expériences sur la côte d'Alger. (*Voyez* Précis d'un Mémoire sur la température de la mer, soit à la surface, soit à diverses profondeurs. *Annales du Muséum*, t. III, p. 131, et *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, t. XIX, p. 481; 1844.)

fluence réfrigérante de celles du Spitzberg. Le *Gulfstream* baignant également les unes et les autres, je suis en droit d'affirmer que l'abaissement progressif qu'on observe dans la température de la mer chaque fois qu'on s'approche de la côte du Spitzberg, tient aux nombreux glaciers qui forment, pour ainsi dire, autour de cette île une ceinture continue.

II. — Températures de la mer a de grandes profondeurs.

§ Ier. — *Sondes thermométriques faites à bord de* la Recherche.

Dans les quatre traversées de la Norwége au Spitzberg, je profitai avec empressement de tous les instants de calme pour faire des sondes thermométriques à de grandes profondeurs. Comparées à celles de mes prédécesseurs, ces expériences offraient plus d'un intérêt : d'abord la connaissance de ces températures elles-mêmes, mesurées avec des instruments plus parfaits et complétement garantis de la pression; secondement, la comparaison de ces températures observées pendant les mois de juillet et d'août, avec celles que Parry et Scoresby avaient trouvées pendant ceux d'avril, de mai et de juin; enfin, la vérification du résultat singulier de Scoresby, qui, précisement dans ces mêmes parages, avait constamment trouvé que la température *croissait* avec la profondeur; anomalie que lui-même (1), puis madame Sommerville (2), M. Munck (3), et, après eux, la plupart des auteurs de Traités de physique ou de météorologie, ont admise comme règle générale au delà du 70e degré de latitude boréale.

---

(1) *Account of the arctic regions*, t. I, p. 209; et *Journal of a voyage to the northern Whale-Fishery*, p. 238.

(2) *De la connexion des Sciences physiques*, p. 297.

(3) Gehler's *Neues physikalisches Woerterbuch*, t. VI, p. 1685.

Instruments employés. — Les instruments dont nous avons fait usage, M. Bravais et moi, sont les thermomètres à déversement de M. Walferdin (1) et le thermométrographe de Six, modifié par M. Bunten (2). Les thermomètres à déversement, construits sous la direction de M. Walferdin lui-même, étaient tous enfermés dans des tubes de cristal où l'air avait été raréfié autant que possible, et dont les extrémités étaient scellées à la lampe d'émailleur. Leur cuvette se trouvait, par conséquent, complétement garantie de la pression de la colonne liquide lorsqu'on la plongeait dans la mer. La tige, soigneusement calibrée, portait une échelle arbitraire gravée à l'acide fluorique, dont la valeur avait été déterminée avant le départ; car je les avais gradués avec M. Walferdin, en les comparant, à plusieurs reprises et à des températures variées, avec des thermomètres étalons. Voici les valeurs que nous avions trouvées

---

(1) Ces thermomètres n'étant pas aussi connus qu'ils méritent de l'être, je joins ici leur description sommaire. Imaginez un thermomètre ordinaire, mais dont le tube communique avec le réservoir au moyen d'une pointe conique, terminée par un orifice étroit. Ce réservoir est presque entièrement rempli de mercure, mais sa partie supérieure et la tige contiennent de l'alcool. Voici comment on procède à l'expérience : On enfouit l'instrument dans la neige ou la glace fondante pendant une demi-heure environ ; puis, lorsque l'instrument est à la température de la glace fondante, on le retire brusquement et on le renverse, en tenant la cuvette dans la main ; alors le mercure s'injecte dans la tige à la température de zéro, et on le fait monter bien au delà du degré présumé que l'on veut mesurer ; puis on redresse l'instrument. Si maintenant on plonge ce thermomètre dans une mer dont la température diminue avec la profondeur, le mercure et l'alcool de la cuvette, en se contractant, permettent au mercure de la tige de se déverser goutte à goutte dans la cuvette ; mais dès que la température est stationnaire, le déversement cesse : du moment qu'elle s'élève (ce qui arrive quand on retire le thermomètre du fond de la mer pour le ramener à la surface), la colonne mercurielle, diminuée de la quantité que l'abaissement de la température a fait rentrer dans la cuvette, remonte dans la tige, et y reste suspendue dans l'alcool. L'observateur n'a plus qu'à estimer en divisions la longueur de cette colonne mercurielle, et à les traduire en degrés. *Voyez* la figure de ce thermomètre dans les *Éléments de Physique* de M. Pouillet, *fig.* 369.

(2) *Voyez* Pouillet, *Éléments de Physique*, t. II, p. 509, et *fig.* 372.

pour les divisions de ces différents instruments :

N° 1. $1^d = 0°,079$ ou $1° = 12^d,70$;
N° 2. $1^d = 0°,138$ ou $1° = 7^d,25$;
N° 3. $1^d = 0°,116$ ou $1° = 8^d,61$;
N° 4. $1^d = 0°,121$ ou $1° = 8^d,26$;
N° 5. $1^d = 0°,116$ ou $1° = 8^d,61$.

L'échelle de ces thermomètres était, comme on le voit, assez grande, puisqu'elle correspond, en moyenne, à près de neuf divisions pour 1 degré centigrade.

Concurremment avec les thermomètres à minima de M. Walferdin, nous avons fait usage de cinq thermométrographes de Bunten, dont j'ai eu soin de vérifier souvent le zéro. Toutefois, j'accorde une confiance infiniment moindre aux indications de ces thermométrographes qu'à celles des instruments à déversement, quoique, dans toutes les expériences, j'aie été assez heureux pour éviter les chocs qui produisent le déplacement des index au moment où le thermométrographe est retiré de l'eau.

Nous avons toujours employé simultanément plusieurs instruments, et cette précaution me paraît essentielle pour obtenir des résultats dignes de confiance. En effet, l'accord de ces instruments dans leurs indications est une garantie de leur exactitude, tandis que le témoignage d'un thermomètre isolé revenant du fond de la mer ne peut point être contrôlé. Cette remarque est d'autant plus essentielle, que, dans les premières expériences, j'ai trouvé que deux de ces instruments, l'un à déversement et l'autre à index, marquaient quelquefois un degré fort différent de la moyenne de tous les autres réunis, sans que rien dans leur construction ne trahît la cause de cette marche irrégulière et capricieuse. Or je suppose qu'un observateur employât un thermomètre de ce genre pendant toute une campagne; il en résultera que la plupart ou même la totalité de ses expériences seront entachées d'erreur. L'emploi de plusieurs instruments échelonnés à 1 mètre d'intervalle le long d'une

ligne de sonde, a encore un autre avantage; c'est de nous fournir quelques indications sur l'uniformité de température de la couche liquide dans laquelle ils sont plongés.

Mode d'expérimentation. — Voici maintenant quelques détails sur les expériences en elles-mêmes, et la manière dont elles ont été conduites.

Ces expériences sont au nombre de seize. Deux ont été faites, en juillet 1839, dans la baie de Hammerfest, le port le plus septentrional de la Norwége, et les autres pendant les traversées de Hammerfest au Spitzberg, en juillet 1838, et juillet et août 1839. Des sondes thermométriques exécutées en pleine mer, dix ont été favorisées par un calme plat; quatre fois seulement on a été obligé de mettre en panne, savoir : pour les expériences n°s 4, 6, 7 et 15 du tableau I.

Dans les quatre voyages, j'avais emporté de Hammerfest ou du Spitzberg un tonneau rempli de neige, et renfermé dans deux autres barriques, dont il était séparé par une couche de charbon. Ce tonneau, percé inférieurement, se fermait au moyen de trois couvercles; il avait été placé dans la chaloupe, et recouvert de plusieurs toiles à voiles. La neige ne nous a donc jamais manqué pour charger à zéro les thermomètres à déversement de M. Walferdin. Dans les deux voyages de Hammerfest au Spitzberg, nous mettions ces thermomètres à minima pendant une heure dans une gouttière de fer-blanc trouée, remplie de neige; puis, lorsqu'ils étaient à la température de zéro, nous injections les tiges de mercure, et nous les descendions dans la mer. Pendant le retour, en 1839, où la plupart des expériences eurent lieu, les minima étaient à demeure dans le tonneau de neige, et toujours à la température de la neige fondante; car celle de l'air a été constamment supérieure à zéro, comme le prouvent les registres météorogiques du bord (1). Je pouvais

---

(1) Voyez *Voyages en Scandinavie et au Spitzberg de la corvette* la Recherche : Météorologie, t. I, p. 37 à 51, et 86 à 95.

donc profiter du premier instant de calme, et mettre immédiatement ces thermomètres à la mer. Ces minima, garantis de la pression par des tubes de verre scellés à la lampe, étaient protégés pendant l'immersion par des étuis de ferblanc percés de trous, et amarrés à la ligne de sonde.

Quant aux thermométrographes de Bunten, deux étaient enfermés dans un fort tube en cuivre, qui est presque toujours revenu plein d'eau; les autres n'avaient d'autre enveloppe qu'un étui en verre percé par le bas.

Les températures que j'avais à déterminer étant très-voisines de zéro, je me suis contenté de plonger souvent les thermométrographes dans la glace fondante, sans m'assurer de l'exactitude de leur échelle, qui, construite avec soin par Bunten, ne pouvait être fausse dans un parcours de quelques degrés au-dessus et au-dessous de zéro, au point d'influer sur mes résultats moyens.

Dans tous ces instruments, le thermométrographe B excepté, le déplacement n'a pas dépassé quelques dixièmes de degré. Plusieurs fois cette vérification a été faite immédiatement avant et après l'expérience. Jamais je n'ai descendu ces instruments dans la mer sans les chauffer un peu avec la main, pour les élever à une température de 5 degrés environ; je m'assurais aussi si les index étaient en contact, et je remarquais le point où ils se trouvaient avant l'immersion. Lorsqu'on retirait les thermométrographes du fond de la mer, je faisais *tenir bon* au moment où ils apparaissaient à la surface; et le chef de timonerie de *la Recherche,* M. Pottier, les halait lui-même, main sur main, jusque sur la dunette. Aussi puis-je affirmer qu'une seule fois l'un d'eux a reçu une légère secousse.

Un plomb de sonde, du poids de 20 kilogrammes, terminait la ligne qui portait les thermomètres. Il était muni d'un suif, et nous avons pu constater chaque fois que le plomb avait touché le fond. Le chef de timonerie de *la Recherche,* M. Pottier, sans le zèle et l'intelligence duquel

ces expériences me fussent devenues presque impossibles lorsque j'étais seul, avait une grande habileté pour sentir lorsque le plomb touchait le fond. Le fait suivant peut en donner une idée : Dans la troisième expérience, par une profondeur de 240 mètres, pendant que les instruments étaient à la mer, il souleva la ligne, et m'annonça qu'ils traînaient au fond; on les retira, et lorsqu'ils arrivèrent sur le pont, le tube de cuivre qui renfermait les thermométrographes offrait des stries longitudinales, et un débris de polypier flexible était engagé dans un de ses anneaux.

J'ai toujours tenu compte de l'inclinaison de la ligne, d'après une Table de réduction des routes (Table B), insérée dans le *Cours de Navigation* de M. Guepratte. Je n'ignore pas que les profondeurs ainsi déduites ne sont qu'approximatives : cependant je dois ajouter que, dans un cas, la sonde d'Érickson, instrument qui fait connaître la pression maximum à laquelle il a été soumis, confirma pleinement l'exactitude du résultat ainsi modifié par le calcul. Ayant d'ailleurs pris soin d'envoyer constamment plusieurs instruments au fond de la mer, je puis assurer que c'est toujours la température de la couche d'eau la plus inférieure que les instruments ont accusée. Lorsqu'ils étaient revenus à la surface, je les lisais deux fois chacun, et M. Pottier vérifiait les lectures.

Correction pour l'effet de la pression sur les thermométrographes. — Deux des thermométrographes étaient renfermés dans un tube en cuivre vissé avec soin; mais celui-ci revenait presque toujours plein d'eau du fond de la mer. Quand l'étui est revenu vide, j'ai considéré les instruments comme garantis de la pression de la colonne liquide; dans le cas contraire, je les ai assimilés aux trois autres qui n'étaient nullement protégés. Je dus donc chercher un moyen de corriger leurs indications des effets dus à la pression. Mes expériences me le fournissaient; en effet, dans vingt-trois cas, j'avais envoyé simultanément, à des profondeurs

variant de 80 à 870 mètres, des thermomètres à minima *entubés*, et un ou plusieurs thermométrographes nus. J'ai donc pris la différence entre les indications moyennes des minima entubés, et celles de chacun des thermométrographes nus. J'ai diminué chacune de ces différences de 0°,1, quantité égale à la poussée de l'index; et, en supposant l'effet de la pression proportionnel à la profondeur, j'ai trouvé que cet effet était de 0°,13 pour 100 mètres. J'ai corrigé de cette manière les indications des thermométrographes non garantis de la pression, et leurs indications ainsi modifiées s'accordent souvent très-bien avec celles des minima entubés. Toutefois, elles ne méritent pas une aussi grande confiance que celles de ces derniers; car, en pleine mer, on n'est jamais assuré, comme nous l'avons vu, que les thermométrographes conservent une position verticale pendant tout le temps de leur immersion. Il en résulte que les index se déplacent, par suite de chocs ou de secousses que reçoit l'instrument. De là les différences quelquefois assez notables qui existent entre les effets de pression *calculés* et ceux que j'ai observés dans plusieurs sondes faites à une même profondeur, et dans celles qui atteignent des profondeurs variées. Ainsi cette différence, qui n'est que de 0°,15 dans une des sondes par 390 mètres, s'élève à 0°,30 et 0°,55 dans les deux autres. Complétement négligeable par 730 mètres, puisqu'elle n'est que de 0°,02, elle s'élève à 0°,55 et 0°,70 par 641 mètres, et à 0°,58 par 870 mètres. Ces anomalies proviennent de déplacements de l'index, qui sont dus à d'autres causes que les changements de température; et la variabilité même des différences entre les effets de la pression observés et calculés est l'expression de l'action capricieuse de ces causes sur les indications du thermométrographe.

Si l'on jette un coup d'œil sur la neuvième colonne du tableau I, qui offre le résumé des résultats fournis dans les sondes thermométriques par les instruments à déverse-

ment, garantis de la pression, on arrive aux conséquences suivantes :

Résultats des sondes thermométriques à de grandes profondeurs, obtenus avec les thermomètres à déversement. — 1°. Entre 70° 40′ et 79° 33′ de latitude nord et de 7 degrés à 21° 15′ de longitude orientale de Paris, les températures de la mer Glaciale décroissent avec la profondeur pendant les mois de juillet et d'août.

2°. Ces températures sont toujours supérieures à zéro, au moins jusqu'à la profondeur de 870 mètres, la plus grande qui ait été atteinte dans ces expériences.

3°. En comparant la température de la surface à celle du fond, on trouve que le décroissement moyen est de 0°,69 pour 100 mètres (1).

4°. Ce décroissement est uniforme. En effet, dans les

(1) Dans la mer Glaciale, on peut prendre pour point de départ la température de la surface, à cause de la faible amplitude (0°,23) que présente la variation diurne de cette température.

Dans le calcul du décroissement moyen, j'ai éliminé la sonde n° 3, où la température superficielle a été tout à fait anormale. Voici les nombres obtenus par les autres; on voit que l'accord est plus satisfaisant qu'on ne serait en droit de l'attendre dans des expériences de ce genre.

Décroissement moyen pour 100 *mètres.*

NUMÉROS des observat.	DÉCROISSEMENT moyen pour 100 mètres.	PROFONDEUR en mètres.	NUMÉROS des observat.	DÉCROISSEMENT moyen pour 100 mètres.	PROFONDEUR en mètres.
1	0°,50	173m	10	0°,52	653m
2	0,56	195	11	0,71	641
3	"	"	12	0,98	395
4	0,71	390	13	0,52	317
5	0,64	870	14	0,99	121
6	1,00	308	15	0,66	98
7	0,56	455	16	0,74	123
8	0,88	487			
9	0,41	730	Moyenne	0,69	391

sept sondes où la profondeur est moindre que 350 mètres et en moyenne de 191 mètres, le décroissement est de 0°,71 pour 100 mètres. Il est de 0°,68 dans les huit autres sondes, où la profondeur moyenne est de 578 mètres. Cette différence insignifiante de 0°,03 prouve l'uniformité du décroissement.

5°. En prenant pour point de départ les températures intermédiaires entre la surface et le fond dans les expériences n°s 2, 8, 12 et 13 du tableau I, je trouve pour le décroissement moyen, dans les couches comprises entre 100 et 500 mètres de profondeur, 0°,66, résultat qui confirme les précédents.

6°. En résumé, dans les mers du Spitzberg, le décroissement moyen de la surface jusqu'au fond est uniforme, et en moyenne de 0°,675 pour 100 mètres, pendant les mois de juillet et d'août.

7°. La température d'une couche liquide est d'autant plus constante et plus égale dans toute sa hauteur, que cette couche est plus profonde.

Cette conséquence ressort clairement de l'accord plus satisfaisant qui existe entre les indications des thermomètres à déversement à de grandes qu'à de faibles profondeurs. Si ces instruments sont parfaitement d'accord entre eux, c'est une preuve que la température était uniforme dans toute l'épaisseur de la couche au milieu de laquelle ils oscillaient pendant la durée de leur immersion. Eu égard au roulis et au tangage du navire, à son déplacement insensible, à l'inclinaison variable et à la contraction de la ligne, j'estime l'amplitude de ces oscillations à 10 mètres environ pour les profondeurs de 150 mètres, et à 30 mètres pour celles de 700. Or, en calculant l'écart moyen des indications fournies par les instruments dans les expériences 5, 9, 10 et 11 du tableau I, faites toutes par de grandes profondeurs, je trouve que ces écarts moyens, mis en face de ces profondeurs, sont les suivants :

Écarts moyens des indications des thermomètres à déversement par de grandes profondeurs.

Profondeurs.	Écart moyen.
870^m	0°,02
730	0,08
653	0,00
640	0,13
723^m	0°,06

Si l'on prend maintenant quatre expériences faites à de moindres profondeurs avec les *mêmes* instruments, on arrive aux résultats suivants :

Écarts moyens des indications des thermomètres à déversement par de faibles profondeurs.

Profondeurs.	Écart moyen.
65^m	0°,18
98	0,07
121	0,30
240	0,22
161^m	0°,19

L'écart moyen a, comme on le voit dans ce tableau, une valeur triple de celle que nous avons trouvée pour les grandes profondeurs. Or on comprend très-bien que les causes qui troublent l'égale répartition de la température dans une même couche sont d'autant plus influentes que cette couche est plus rapprochée de la surface. De là ces écarts entre les indications des mêmes instruments, qui diffèrent entre eux lorsqu'ils sont rapprochés de la surface, et sont sensiblement d'accord lorsqu'ils sont plongés dans une couche très-profonde.

§ II. — *Sondes thermométriques de Scoresby et de Parry.*

Le docteur Irving, qui accompagnait Constantin Phipps, depuis lord Mulgrave, dans son voyage vers le Nord en 1773, est le premier qui se soit occupé de la température des

mers du Spitzberg à de grandes profondeurs. Il employait une bouteille remplie d'eau et entourée de corps mauvais conducteurs (1), dans laquelle il plongeait un thermomètre lorsqu'elle revenait du fond de la mer. Avec cet appareil, il a fait quelques sondes au milieu des glaces qui assiégent le nord du Spitzberg. Mais les températures qu'il a trouvées (2) sont tellement élevées, que ses chiffres ne peuvent inspirer aucune confiance. Il en est de même des résultats que ce voyageur a obtenus avec le thermomètre à maxima et à minima de Cavendish (3), instrument défectueux, dont les indications ne sauraient être exactes.

Après ce voyage, je citerai celui que Franklin exécuta en 1818 sur le brick *le Trent*, et Fisher sur *la Dorothée;* malheureusement, leurs procédés thermométriques n'étaient guère plus parfaits que ceux du docteur Irving, et leurs indications ne sont susceptibles d'aucune correction qui puisse les rendre comparables avec les miennes (4).

Il n'en est pas de même des nombreux résultats obtenus par W. Scoresby et Edw. Parry. J'ai cru utile de les réunir dans le tableau II, et de les discuter avec soin, après avoir décrit sommairement les procédés qu'ils ont mis en usage, et rappelé les circonstances au milieu desquelles ils ont opéré.

Sondes thermométriques de Scoresby. Appareils employés. — Scoresby a fait des sondes thermométriques pendant ses voyages de 1810, 1811, 1813, 1816 et 1817. Dans les expériences n°s 2 à 11 du tableau II, il se servait d'un

---

(1) *A voyage towards the north pole undertaken*, 1773; by C.-J. Phipps, p. 144; 1774.

(2) *Ibid.*, p. 143.

(3) *Philosophical Transactions*, t. L, p. 308; 1758.

(4) Table of the temperature of the sea at various depths made during captain Franklins Voyage to Spitzbergen with capt. Buchan (*Edinburg philosophical Journal*, t. XII, p. 233), et Gilberts (*Annalen der Physik*, t. LXIII, p. 25).

petit tonneau (1) (*fir-cask*) formé de douves de 5 centimètres d'épaisseur, et d'une contenance de 45 litres. Aux deux extrémités de l'axe de ce cylindre étaient ajustées deux soupapes réunies par une tige métallique, et s'ouvrant simultanément de bas en haut. La soupape supérieure était en outre munie d'un levier horizontal terminé par une surface plane également horizontale, qui dépassait le bord du tonneau. Quand celui-ci s'enfonçait, le levier se soulevait, et ouvrait les deux soupapes. Le cylindre était alors parcouru par un courant d'eau ascendant. Dès que l'appareil s'arrêtait, les soupapes se fermaient par leur propre poids, et l'eau restait emprisonnée dans le vase. On le laissait ordinairement une demi-heure au fond de la mer, afin que la température de ses parois eût le temps de se mettre en équilibre avec celle du milieu ambiant; puis on le remontait rapidement, et l'on prenait immédiatement la température de l'eau qu'il contenait. Pendant l'ascension, la colonne liquide, en pressant sur la soupape supérieure, les fermait toutes deux. Ce tonneau ne servit que dans six expériences; car les planches, pénétrées d'humidité, se déjetèrent au point de le rendre impropre à l'usage auquel il était destiné.

L'appareil de Scoresby est analogue à celui que de Saussure employa sans succès sur les lacs de la Suisse, et qu'il abandonna après quelques essais (2). Ses vices ressortent de sa description. En effet, il suffisait qu'en le retirant on lâchât un instant la ligne pour qu'il redescendît un peu, et que l'eau, rapportée du fond, fût chassée et remplacée par celle qui pénétrait dans le vase en soulevant les soupapes.

Scoresby fit construire ensuite, d'après un modèle imaginé par Cavendish et Gilpin, un instrument qu'il nomme

---

(1) *An account of the arctic regions*, t. I, p. 184; 1820.

(2) *Voyages dans les Alpes*, §§ 41, 42, et 1399, la note. L'appareil de Saussure était en cuivre.



marine diver (1) ; c'était un prisme creux à huit pans, et en cuivre. Sa hauteur était de $0^m,35$, son diamètre de $0^m,15$, son poids de 9 kilogrammes. Deux vitres de $0^m,20$ de long et de $0^m,05$ de large étaient appliquées à deux faces opposées. Les deux soupapes étaient disposées comme dans l'appareil précédent. Un ressort d'une force médiocre les soutenait quand elles étaient ouvertes, mais n'avait pas le pouvoir de les soulever. Le couvercle pouvait se dévisser en quelques secondes. Un thermomètre de Six était disposé dans l'intérieur du vase. Toutes les expériences de Scoresby, excepté celles des n°s 2 à 11 (2), ont été faites avec cet appareil, et toutes, par conséquent, sont entachées d'une erreur due à la pression de la colonne d'eau sur la cuvette du thermomètre à index.

Sondes thermométriques de Parry. Appareils employés. — Parry donne peu de détails sur ses sondes thermométriques. Il dit seulement (3) qu'il employait un thermomètre de Six, et que le même thermomètre servait à prendre la température de la surface. Toutes ses sondes, excepté celles des 14 et 15 juin et du 5 juillet, ont été faites à quelques milles (4) de la côte septentrionale du Spitzberg, pendant que la corvette *l'Hécla* était étroitement prise dans les glaces. Les 14 et 15 juin, le navire se trouvait dans une mer libre, mais couverte de glaces flottantes. L'expérience du 5 juillet 1827 est la seule sonde thermométrique faite au delà du 81e degré de latitude. En effet, pendant leur audacieuse tentative pour atteindre le pôle boréal, en traversant, tantôt à pied, tantôt sur des canots, la grande banquise qui s'étend au nord du Spitzberg, Edward Parry et James Ross sondèrent par 700 mètres de profondeur (5)

(1) *Account of the arctic regions*, t. I, p. 186; et t. II, *Pl. II, fig.* 2.
(2) *Voyez* le tableau II.
(3) *An attempt to reach the north pole in the year*, 1827. Appendix VII.
(4) Un mille = 1852 mètres.
(5) *An attempt to reach the north pole*, p. 73.

sans toucher le fond; et, malgré le voisinage du pôle, ils trouvèrent une température décroissante avec la profondeur.

J'ai réuni dans le tableau II, en les rangeant par ordre de latitude, toutes les sondes thermométriques de Scoresby et de Parry. J'ai cherché à corriger toutes celles dans lesquelles ils ont fait usage du thermomètre à index de Six, des effets de la pression, en leur appliquant le coefficient de 0°,13 pour 100 mètres d'eau de mer, différence moyenne que j'ai trouvée entre les indications des instruments garantis de la pression et celles des thermométrographes qui ne l'étaient pas. Cette correction ne saurait être rigoureuse: en effet, j'ignore quelles étaient la surface, l'épaisseur et l'élasticité du verre des thermomètres de Six employés par Scoresby et Parry; la correction nécessitée par la poussée de l'index m'est également inconnue. Néanmoins, en diminuant de 0°,13 pour 100 mètres les nombres obtenus par les navigateurs anglais, je les rapproche de la vérité; or, dans les sciences physiques, la rigueur absolue n'existe pas. Nos résultats ne sont que des approximations, et les chiffres exacts sont ceux dont les erreurs n'ont point d'influence sur les conséquences qu'on tire des expériences. C'est la règle que je suivrai dans la discussion de celles de mes deux prédécesseurs. A l'époque où ils naviguaient, on ne soupçonnait pas l'influence des effets de pression sur les indications des thermomètres à index; j'ai donc dû corriger leurs chiffres approximativement, plutôt que de les adopter sans les diminuer de l'*erreur constante* dont ils étaient affectés.

Températures croissantes avec la profondeur, observées par Scoresby et Parry. — En jetant les yeux sur les observations contenues dans le tableau II, on est frappé dès l'abord de trouver dans la neuvième colonne les lettres C et D, qui indiquent que la température est tantôt croissante, tantôt décroissante avec la profondeur. Le plus souvent, elle décroît comme dans nos expériences; néanmoins, dans

vingt-six cas sur soixante-quatorze, la température croît avec la profondeur. Les sondes thermométriques de Scoresby sont presque toutes dans ce cas, et cette anomalie singulière n'avait pas échappé à l'attention de ce grand observateur. Il cherche à expliquer (1) ce phénomène par l'action réfrigérante des glaces sur les eaux plus chaudes de la branche septentrionale du *Gulfstream*, qui baigne les côtes occidentales du Spitzberg. Mais, tout en citant les expériences de Rumford (2) sur la densité de l'eau salée, il pense que l'eau de mer, comme l'eau douce, devient, en se rapprochant de zéro, spécifiquement plus lourde que celle dont la température est à quelques degrés au-dessus. Pour soutenir son opinion, il s'étaye *précisément* de l'accroissement de température qu'il a observé, et commet la faute de vouloir décider par l'observation une question de physique expérimentale qui ne peut être et n'a été résolue que par des expériences de cabinet. Cette erreur, appuyée de l'autorité de Scoresby, a été adoptée par plusieurs physiciens. Les navigateurs (3), dit madame Sommerville, qui voyagent dans les mers polaires, remarquent que la température y augmente avec la profondeur; c'est vers le 70e degré de latitude qu'a lieu ce changement. L'auteur cherche à s'en rendre compte par la chaleur centrale de la terre, sans pouvoir expliquer néanmoins pourquoi le contraire s'observe dans toutes les autres mers.

Muncke (4) conclut des expériences de Franklin, Beechey, Fisher, Sabine, et surtout de Scoresby, qu'entre les méridiens de 17 degrés ouest et 13 degrés est de Paris, et à partir du 75e parallèle, la température croît *toujours* avec

(1) *Account of the arctic regions*, t. I, p. 209; et *Journal of a voyage to the nothern Whale fishery*, p. 238.

(2) Rumford, *Essais politiques, économiques et philosophiques*, traduits par L.-M.-D.-C., t. II, p. 316.

(3) *De la connexion des Sciences physiques*, p. 297.

(4) Gehler's *Neues physikalisches Woerterbuch*, t. VI, p. 1685, article *Meer*; 1837.

la profondeur. Le tableau II suffirait pour réfuter cette proposition si absolue, puisqu'il montre que la température décroît avec la profondeur dans les deux tiers des expériences. Avant d'expliquer cette anomalie, Muncke réfute la théorie de Scoresby, qui attribue à l'eau de mer un maximum de densité voisin de 4 degrés, et conclut à l'existence probable de feux souterrains qui seraient en rapport avec les volcans de l'Islande, ou se lieraient au phénomène du soulèvement de la Scandinavie.

La plupart des auteurs des Traités élémentaires de physique et de météorologie ont admis cette interversion des températures, à partir du 70e, comme étant l'état normal de la mer Glaciale. Quelques-uns ont même été jusqu'à supposer gratuitement l'existence d'une zone où la température serait la même à la surface et à toutes les profondeurs, zone dont personne n'a jamais constaté l'existence.

L'examen des circonstances exceptionnelles dans lesquelles on a observé un accroissement de température avec la profondeur, nous permettra de présenter des explications moins hypothétiques, et plus conformes aux lois de la physique, que celles de Scoresby, de Muncke et de madame Sommerville.

Une première remarque a échappé à tous ceux qui ont discuté ces observations : c'est que toutes les sondes dans lesquelles on trouve un accroissement de la température tombent dans les mois d'avril et de mai ; une seule (n° 18), qui me paraît évidemment entachée d'erreur, a été faite par Scoresby, le 7 juin 1817. Mais ni lui, ni Parry, ni moi, n'avons trouvé de température croissante avec la profondeur en juin, juillet et août. Or, au delà du 70e degré de latitude, le mois d'avril appartient encore à l'hiver météorologique, et, dans le courant de mai, il est très-rare que le thermomètre s'élève au-dessus de zéro. Voici, en effet,

quelles sont, d'après les observations de Phipps, Franklin, Parry et Scoresby (1), les températures moyennes de l'air les plus probables de ces cinq mois, entre le 77ᵉ et le 80ᵉ degré de latitude boréale.

Température moyenne de l'air sur les côtes septentrionales du Spitzberg.

Avril.............	— 9°, 9
Mai..............	— 5, 3
Juin..............	0,24
Juillet............	3,41
Août.............	2,88

Si maintenant l'on calcule la température moyenne de l'air correspondante aux sondes à chaleur croissante avec la profondeur, on trouve qu'elle était de — 3°,80. Dans dix-sept d'entre elles, le thermomètre était au-dessous de zéro (moyenne — 7°,0); dans neuf seulement, il était au-dessus de zéro, et en moyenne à 2°,2. Mais si l'on se reporte à la veille et aux jours précédents, en consultant les registres météorologiques qui accompagnent les ouvrages de Scoresby (2) et de Parry (3), on trouve que l'air avait, peu de jours avant l'expérience, des températures fort inférieures à celles de la glace fondante. Un exemple suffira. Le 15 mai 1827, Parry trouve une température croissante avec la profondeur, l'air étant à 5°,0; mais le jour même le thermomètre était descendu à — 1°,1; la veille, à — 3°,6; l'avant-veille, à — 2°,5; le 12, à — 1°,1; le 11, à — 6°,0; le 10, à — 8°,6; le 9, à — 8°,9, etc. Il en est de même dans tous les cas, excepté pour l'observation si anomale et si suspecte du 7 juin 1817. On trouve constamment que le jour même, ou les jours précédents, la température de l'air s'est abaissée notablement au-dessous de zéro.

---

(1) *Account of the arctic regions*, t. I, p. 358.

(2) Appendix, n° 1, p. 2.

(3) Appendix, I, p. 152 et 154.

Examinons maintenant quelle était la situation des navires de Scoresby et de Parry pendant ces expériences. Toujours ils étaient pris dans les glaces ou assiégés par elles. Dans dix expériences seulement, ils n'étaient qu'environnés de glaces flottantes, qui ne formaient pas autour d'eux une ceinture continue.

Ces préliminaires établis, il est facile de se rendre compte pourquoi la surface de la mer avait une température plus basse que le fond. En effet, cette surface était en contact, dans la plupart des cas, avec une épaisse couche de glace qui ne pouvait lui transmettre que les températures inférieures à zéro : car toute température supérieure à zéro fond la glace, mais ne la traverse pas par conductibilité. Or le jour même de l'expérience ou les jours précédents, et à coup sûr pendant tout le cours de l'hiver, cette couche de glace s'était mise en équilibre avec un air dont la température est habituellement fort au-dessous de zéro : elle transmettait donc cette température à la couche d'eau avec laquelle elle se trouvait en contact, et la refroidissait. Aussi trouvons-nous, dans ces expériences, que la température de la mer à sa surface a toujours été à zéro ou au-dessous, et en moyenne à — 1°,6. Or, en hiver et au printemps, la pesanteur spécifique de l'eau salée à la surface n'est point diminuée par son mélange avec l'eau douce provenant de la fusion des glaces. Les différences de densité sont donc uniquement dues à des différences de température. Par conséquent, la couche d'eau superficielle, se refroidissant au contact de la glace qui la recouvre, descendra en vertu de sa plus grande pesanteur spécifique; mais elle est immédiatement remplacée par une autre couche plus chaude, qui se refroidit et descend à son tour. Ces couches descendantes se réchauffent ensuite en se mêlant aux eaux du *Gulfstream*, qui affluent sans cesse sur les côtes occidentales du Spitzberg. En effet, les eaux de ce courant conservent beaucoup mieux leur température à une certaine profondeur qu'à la

surface, où elles sont refroidies directement par l'air, la glace et la neige, tandis que les couches inférieures ne ressentent, pour ainsi dire, que le contre-coup de ces causes de refroidissement. On comprend aussi très-bien que les couches ne se superposent pas d'une manière stable suivant leurs différences de densités, puisque l'afflux continuel du *Gulfstream*, et les courants descendants et ascendants résultant des températures inégales de la masse, tendent sans cesse à troubler cet état d'équilibre; de là ces accroissements si irréguliers que l'on observe en comparant entre elles les différentes expériences résumées dans le tableau II.

Températures décroissantes avec la profondeur, observées par Scoresby, par Parry et par nous. — Étudions maintenant les circonstances dans lesquelles on a trouvé une température décroissante avec la profondeur. Les soixante-deux observations ont été faites par MM. Scoresby, Parry, Bravais et moi, pendant les mois de juin, juillet et août; aucune n'appartient aux mois d'avril et de mai, comme celles où la température croissait avec la profondeur. Dans cinquante-cinq cas, la température de l'air était au-dessus de zéro; dans sept seulement, au-dessous. La température moyenne correspondant à ces expériences a été de 3°,1 (1). Si l'on compare ces nombres à ceux donnés page 244, on peut dire, d'une manière générale, que les températures croissantes ont été observées lorsque l'air était au-dessous de zéro, et les températures décroissantes pendant qu'il était au-dessus.

Mes sondes thermométriques ont été faites au milieu d'une mer libre; celles de Scoresby, parmi les glaces flottantes. Le navire de Parry était étroitement pris dans la glace. Néanmoins, dans l'ensemble de ces expériences, la température moyenne de la surface de la mer était, comme

(1) Dans les cinquante-cinq cas où le thermomètre était au-dessus de zéro, il se tenait, en moyenne, à 4°,3; dans les sept où il était au-dessous de zéro, à − 6°,4.

celle de l'air, supérieure à zéro, et en moyenne à 0°,59. Toutefois, je dois dire que, dans le plus grand nombre (trente-neuf) des expériences de Scoresby et de Parry, la température de la surface de l'eau était au-dessous de zéro, quoique très-voisine du point de congélation. Cela provient évidemment de ce qu'ils ont toujours sondé au milieu ou dans le voisinage des glaces flottantes. Ces glaces abaissaient la température des couches superficielles; mais cet abaissement n'était pas assez considérable pour que la température de la surface fût inférieure à celle du fond, et produisît une interversion dans les lois du décroissement de la chaleur. Dans nos expériences faites au milieu d'une mer libre, la surface n'a jamais été inférieure à zéro, et en moyenne elle s'est tenue à 4°, 3.

En résumé, les températures décroissantes avec la profondeur correspondent à des températures de l'air et de la surface de la mer supérieures à zéro. Les sondes à température croissante ont été faites pendant que l'air, et par conséquent la surface de la mer, étaient en général au-dessous de zéro. Les couches superficielles se sont refroidies de manière à être moins chaudes que les couches inférieures, dont la température a toujours été maintenue assez constante par les eaux tempérées du *Gulfstream*. C'est donc le refroidissement de la surface qui a interverti la loi du décroissement de la température, et non l'existence d'un foyer de chaleur souterrain ou d'un maximum de densité exceptionnel, comme celui de l'eau douce.

Tableau n° I. — *Températures de la mer Glaciale à de grandes profondeurs.*

Entre 70° 40′ et 79° 33′ lat. N., 6° 56′ et 21° 16′ long. E. de Paris.

NUMÉROS des observations.	DATES.	LATITUDE boréale.	LONGITUDE de Paris.	DURÉE de l'immersion	PROFONDEURS en mètres.	TEMPÉRATURES EN DEGRÉS CENTÉSIMAUX. Minima entubés. Numéros.	Minima entubés. Indications.	Minima entubés. Moyennes probables.	Thermométrographes. Nus et sans correction.	Thermométrographes. Garantis ou corrigés de la pression.	Thermométrographes. Moy. probables.	TEMPÉRATURE de la surface de la mer.	TEMPÉRATURE de l'air.	OBSERVATEURS.	REMARQUES.
1	4 juillet 1839.	70°.40′	21°.16′	h m »	m 173	6	3°,84	3°,84	»	»	»	4°,7	»	Bravais.	
2	15 juillet 1839.	70.40	21.15	1.28	195 *119	1 3 4 2	3,75 3,90 3,92 *4,18	3,91 *4,18				5,0	9,0	Martins.	Dans la baie de Hammerfest.
3	22 août 1839.	71.1	21. 3	1.00	240 *81	1 4 5 3	3,90 3,51 4,13 *3,94	3,85 3,94	E 4,55 C *4,90	(B 3,90) (D 4,10) E 4,14 C *4,70	4,00	7,2	7,2	Martins.	Près de la côte de Norwége.
4	21 août 1839.	72.29	17.34	1.17	390 *162	4 5 2 3	3,63 3,64 *4,75 *4,36	3,63 *4,55	B 3,70 C 3,95 E 4,10 D *5,30	B 3,09 C 3,34 E 3,49 D *4,99	3,40 *4,99	6,4	6,6	Martins.	Au large, en panne.
5	20 juillet 1839.	73.36	18.32	1.10	870	2 3 4 5	0,11 0,080 0,085 0,12	0,10	A 0,85	A —0,38		5,7	5,7	Martins.	Calme.
6	8 août 1838...	73.52	14. 3	1.00	308	4 5	2,54 2,30	2,42				5,5	1,3	Bravais et Martins.	En panne.
7	18 juillet 1838.	74.45	12.40	»	455	5 6	1,60 1,30	1,45				4,0	3,0	Bravais et Martins.	En panne.
8	19 août 1839...	74.52	10.37	1. 5	487 *121	4 5 2 3	0,73 0,91 *3,17 *3,40	0,82 *3,28	B 0,97 E 1,15 D *3,20	B 0,24 E 0,42 D *2,95	0,42	5,1	4,4	Martins.	Calme.

NOTA. Les températures marquées d'un astérique sont intermédiaires entre la surface et le fond; les autres indiquent celles du fond.
Les thermométrographes, dont les indications sont entre deux parenthèses, étaient garantis de la pression. Les indications des autres ont été corrigées dans la 11e colonne, en admettant un effet de pression de 0°,13 pour 100 mètres, et 0°,1 pour la poussée de l'index.

[Suite.] Tableau n° I. — *Températures de la mer Glaciale à de grandes profondeurs.*

Entre 70° 40′ et 79° 33′ lat. N., 6° 56′ et 21° 16′ long. E. de Paris.

NUMÉROS des observations.	DATES.	LATITUDE boréale.	LONGITUDE de Paris.	DURÉE de l'immersion	PROFONDEURS en mètres.	TEMPÉRATURES EN DEGRÉS CENTÉSIMAUX. Minima entubés. Numéros.	Indications.	Moyennes probables.	Thermométrographes. Nus et sans correction.	Garantis ou corrigés de la pression.	Moy. probables.	TEMPÉRATURE de la surface de la mer.	TEMPÉRATURE de l'air.	OBSERVATEURS.	REMARQUES.
9	26 juillet 1839.	75°.55′	6°.56′	h m 1.8	m 730	2 3 4 5	0°,55 0,46 0,36 0,32	0°,42	A 1°,49	A 0°,34	0°,34	3°,4	3°,4	Martins.	Calme.
10	25 juillet 1839.	75.59	7.31	1.0	653	3 5	0,023 0,023	0,023				3,4	3,3	Martins.	Calme.
11	18 août 1839...	76.13	10.28	2.0	641	2 3 4 5	0,01 0,08 0,37 0,23	0,17	B 1,65 C 1,80 D 1,65 E 1,65	(B 1,55) C 0,87 D 0,72 (E 1,55)	0,79	4,7	4,6	Martins.	Calme Suif non sali.
12				1 5	395 *94	4 5 2 3	0,88 0,78 *3,13 *2,67	0,83 *2,90	 B *3,20 E *3,15	C 0,90 D 0,95 B *2,98 E *2,93	0,92 *2,95				
13	28 juillet 1839.	76.57	11. 9	1.0	317 *157	2 4 5 3	1,38 1,67 1,62 *3,05	1,56 *3,05	A 2,45 B *4,40	A 1,94 B *4,10	1,94	3,2	3,0	Martins.	Sur les côtes du Spitzberg.
14	15 août 1839...	77.43	9.51	1.5	121	2 3 4 5	1,20 1,70 0,93 1,39	1,30	D 1,65	(C 1,20) (E 1,25)	1,23	2,5	2,2	Martins.	Calme

Tableau n° I. — *Températures de la mer Glaciale à de grandes profondeurs.*

Entre 70° 40′ et 79° 33′ lat. N., 6° 56′ et 21° 16′ long. E. de Paris.

NUMÉROS des observations.	DATES.	LATITUDE boréale.	LONGITUDE de Paris.	DURÉE de l'immersion	PROFONDEURS en mètres.	TEMPÉRATURES EN DEGRÉS CENTÉSIMAUX. Minima entubés. Numéros.	Minima entubés. Indications.	Minima entubés. Moyennes probables.	Thermométrographes. Nus et sans correction.	Thermométrographes. Garantis ou corrigés de la pression.	Thermométrographes. Moy. probables.	TEMPÉRATURE de la surface de la mer.	TEMPÉRATURE de l'air.	OBSERVATEURS.	REMARQUES.
1	4 juillet 1839.	70°.40′	21°.16′	h m »	m 173	6	3°,84	3°,84	»	»	»	4°,7	»	Bravais.	Dans la baie de Hammerfest.
2	15 juillet 1839.	70.40	21.15	1.28	195 *119	1 3 4 2	3,75 3,90 3,92 *4,18	3,91 *4,18				5,0	9,0	Martins.	
3	22 août 1839.	71.1	21. 3	1.00	240 *81	1 4 5 3	3,90 3,51 4,13 *3,94	3,85 3,94	E 4,55 C *4,90	(B 3,90) (D 4,10) E 4,14 C *4,70	4,00	7,2	7,2	Martins.	Près de la côte de Norwége.
4	21 août 1839.	72.29	17.34	1.17	390 *162	4 5 2 3	3,63 3,64 *4,75 *4,36	3,63 *4,55	B 3,70 C 3,95 E 4,10 D *5,30	B 3,09 C 3,34 E 3,49 D *4,99	3,40 84,99	6,4	6,6	Martins.	Au large, en panne.
5	20 juillet 1839.	73.36	18.32	1.10	870	2 3 4 5	0,11 0,080 0,085 0,12	0,10	A 0,85	A —0,38		5,7	5,7	Martins.	Calme.
6	8 août 1838...	73.52	14. 3	1.00	308	4 5	2,54 2,30	2,42				5,5	1,3	Bravais et Martins.	En panne.
7	18 juillet 1838.	74.45	12.40	»	455	5 6	1,60 1,30	1,45				4,0	3,0	Bravais et Martins.	En panne.
8	19 août 1839...	74.52	10.37	1. 5	487 *121	4 5 2 3	0,73 0,91 *3,17 *3,40	0,82 *3,28	B 0,97 E 1,15 D *3,20	B 0,24 E 0,42 D *2,95	0,42	5,1	4,4	Martins.	Calme.

NOTA. Les températures marquées d'un astérique sont intermédiaires entre la surface et le fond; les autres indiquent celles du fond.
Les thermométrographes, dont les indications sont entre deux parenthèses, étaient garantis de la pression. Les indications des autres ont été corrigées dans la 11e colonne, en admettant un effet de pression de 0°,13 pour 100 mètres, et 0°,1 pour la poussée de l'index.

[Suite.] **Tableau n° I. — *Températures de la mer Glaciale à de grandes profondeurs.***

Entre 70° 40′ et 79° 33′ lat. N., 6° 56′ et 21° 16′ long. E. de Paris.

NUMÉROS des observations.	DATES.	LATITUDE boréale.	LONGITUDE de Paris.	DURÉE de l'immersion	PROFONDEURS en mètres.	TEMPÉRATURES EN DEGRÉS CENTÉSIMAUX. Minima entubés. Numéros.	Minima entubés. Indications.	Minima entubés. Moyennes probables.	Thermométrographes. Nus et sans correction.	Thermométrographes. Garantis ou corrigés de la pression.	Thermométrographes. Moy. probables.	TEMPÉRATURE de la surface de la mer.	TEMPÉRATURE de l'air.	OBSERVATEURS.	REMARQUES.
9	26 juillet 1839.	75°.55′	6°.56′	h m 1.8	m 730	2 3 4 5	0°,55 0,46 0,36 0,32	0°,42	A 1°,49	A 0°,34	0°,34	3°,4	3°,4	Martins.	Calme.
10	25 juillet 1839.	75.59	7.31	1.0	653	3 5	0,023 0,023	0,023				3,4	3,3	Martins.	Calme.
11	18 août 1839...	76.13	10.28	2.0	641	2 3 4 5	0,01 0,08 0,37 0,23	0,17	B 1,65 C 1,80 D 1,65 E 1,65	(B 1,55) C 0,87 D 0,72 (E 1,55)	0,79	4,7	4,6	Martins.	Calme
12				1 5	395 *94	4 5 2 3	0,88 0,78 *3,13 *2,67	0,83 *2,90	B *3,20 E *3,15	C 0,90 D 0,95 B *2,98 E *2,93	0,92 *2,95				Suif non sali.
13	28 juillet 1839.	76.57	11. 9	1.0	317 *157	2 4 5 3	1,38 1,67 1,62 *3,05	1,56 *3,05	A 2,45 B *4,40	A 1,94 B *4,10	1,94	3,2	3,0	Martins.	Sur les côtes du Spitzberg.
14	15 août 1839...	77.43	9.51	1.5	121	2 3 4 5	1,20 1,70 0,93 1,39	1,30	D 1,65	(C 1,20) (E 1,25)	1,23	2,5	2,2	Martins.	Calme

[Suite.] Tableau n° I. — *Températures de la mer Glaciale à de grandes profondeurs.*

Entre 70° 40′ et 79° 33′ lat. N., 6° 56′ et 21° 16′ long. E. de Paris.

NUMÉROS des observations.	DATES.	LATITUDE boréale.	LONGITUDE de Paris.	DURÉE de l'immersion	PROFONDEURS en mètres.	TEMPÉRATURES EN DEGRÉS CENTÉSIMAUX. Minima entubés. Numéros	Indications.	Moyennes probables.	Thermométrographes. Nus et sans correction.	Garantis ou corrigés de la pression.	Moy. probables.	TEMPÉRATURE de la surface de la mer.	TEMPÉRATURE de l'air.	OBSERVATEURS.	REMARQUES.
15	14 août 1839..	78° 41′	7° 19′	h m 0.58	m 98	2 3 4 5	0°,92 0,92 0,85 0,70	0°,85	D 1,25 E 1,10	(B 0°,80) (C 0,70) D 1,08 E 0,88	0°,85	1°,5	2°,4	Martins.	En panne.
16	13 août 1839...	79.33	8.34	1. 0	128 *65	.... 1 2 3 4 5	.... *1,39 *1,38 *1,48 *1,05 *1,05	.... *1,27	B 1,60 C 1,10 D 1,55 E 1,55	B 1,34 C 0,84 D 1,29 E 1,29	1,19	2,1	3,3	Martins.	Près de l'entrée de Magdelena-Bay.

Tableau n° II. — ***Sondes thermométriques faites dans la mer Glaciale, par W. Scoresby et Edw. Parry.***

NUMÉROS des expériences.	DATES des expériences.	LATITUDE boréale.	LONGITUDE de Paris.	PROFONDEURS en mètres.	TEMPÉRATURES CENTÉSIMALES sans correction.	corrigées de la pression.	de la surface.	décroissantes ou croissantes.	de l'air.	OBSERVATIONS.
		° ′	° ′		°	°	°		°	
1	6 août 1822	72. 7	21.31 O	213	—1,7	—2,0	1,1	D	5,5	Scoresby.
2	19 avril 1810	76 16	6.40 E	90	—0,2	"	—1,8	C	—11,1	Navire assiégé par les glaces.
3				221	1,0	"	—1,8	C	—11,1	
4				414	0,8	"	—1,8	C	—11,1	
5	23 avril 1810	76.16	8.30	36	—2,2	"	—2,0	D	— 8,9	Navire pris dans les glaces.
6				90	—2,0	"	—2,0		— 8,9	
7				221	—1,1	"	—2,0	C	— 8,9	
8	23 avril 1811	76.34	7.40	36	—0,6	"	—1,1	C	— 3,9	
9				72	1,7	"	—1,1	C	— 3,9	
10				108	1,1	"	—1,1	C	— 3,9	
11				180	1,5	"	—1,1	C	— 3,9	
12	1 mai 1811	77.15	5.50	36	—1,5	—1,5	—1,5		— 8,9	
13				72	—1,5	—1,6	—1,5	D	— 8,9	
14				108	—1,1	—1,2	—1,5	C	— 8,9	
15				180	—1,1	—1,3	—1,5	C	— 8,9	
16	20 mai 1813	77.40	0.10	90	—1,5	—1,6	—1,7	C	— 1,1	Navire entouré de glaces flottantes.
17				198	—0,6	—0,8	—1,7	C	— 1,1	
18	7 juin 1817	78. 2	2.30 O	1370	3,3	1,5	0,0	C	2,2	Près des glaces flottantes.
19	20 mai 1816	79. 0	3.20 E	23	—0,6	—0,6	—1,7	C	1,1	Amarré à une glace flottante.
20				67	1,0	0,9	—1,7	C	1,1	
21				103	1,4	1,3	—1,7	C	1,1	
22				180	2,2	2,0	—1,7	C	1,1	
23				720	2,2	1,2	—1,7	C	1,1	
24	21 mai 1816	79. 4	3.18	1314	2,8	1,1	—1,7	C	3,3	Au milieu des glaces flottantes.
25	4 juin 1827	79.49	13.51	132	—1,6	—1,8	—1,1	D	1,7	Parry. Navire pris dans les glaces.
26				131	—1,6	—1,8	—1,1	D	3,3	
27	5 juin 1827	79.49	12.67	128	—1,7	—1,9	—1,0	D	3,9	
28				127	—1,5	—1,7	—1,4	D	3,9	
29				131	—1,4	—1,6	—0,6	D	5,6	
30				136	—1,3	—1,5	—0,8	D	6,1	
31				138	—1,3	—1,5	—0,6	D	6,1	
32				141	—1,3	—1,5	—0,6	D	6,7	
33				152	—1,4	—1,6	—1,1	D	6,1	
34				148	—1,1	—1,3	—0,6	D	6,1	
35				148	—1,8	—2,0	—1,1	D	5,0	
36	6 juin 1827	79.49	13. 2	151	—1,1	—1,3	—1,1	D	2,8	
37				135	—1,4	—1,6	—0,8	D	3,3	
38				122	—1,3	—1,5	—0,8	D	3,1	
39				122	—1,3	—1,5	—0,8	D	3,3	

[Suite.] **Tableau n° II.** — *Sondes thermométriques faites dans la mer Glaciale, par W. Scoresby et Edw. Parry.*

NUMÉROS des expériences.	DATES des expériences.	LATITUDE boréale.	LONGITUDE de Paris.	PROFONDEURS en mètres.	TEMPÉRATURES CENTÉSIMALES sans correction.	corrigées de la pression.	de la surface.	décroissantes ou croissantes.	de l'air.	OBSERVATIONS.
					°	°	°		°	
40				122	−1,1	−1,3	−0,8	D	3,9	
41				122	−1,7	−1,9	−1,0	D	3,9	
42				122	−1,1	−1,3	−0,6	D	3,9	
43				125	−1,3	−1,5	0,0	D	5,0	
44				139	−1,6	−1,8	−0,6	D	5,6	
45				122	−1,4	−1,6	−1,3	D	5,0	
46				130	−1,1	−1,3	−1,1	D	3,3	
47	7 juin 1827	79° 50′	15° 10′	137	−1,4	−1,5	−0,6	D	4,4	Parry. Navire pris dans les glaces.
48				115	−1,7	−1,8	−0,3	D	5,0	
49				98	−1,1	−1,2	−0,8	D	4,7	
50				105	−1,3	−1,4	−0,6	D	3,9	
51				122	−1,1	−1,2	−0,3	D	5,6	
52				102	−1,1	−1,2	0,0	D	5,6	
53				102	−1,7	−1,8	−0,3	D	5,0	
54				96	−1,7	−1,8	−0,6	D	5,0	
55				94	−1,7	−1,8	−1,1	D	4,4	
56				95	−1,1	−1,2	0,6	D	2,8	
57				96	−1,4	−1,6	−0,3	D	3,9	
58				94	−1,7	−1,8	−0,3	D	3,3	
59	8 juin 1827	79.50	13.10	94	−1,7	−1,8	0,0	D	4,4	
60				86	−1,8	−1,9	−1,1	D	5,6	
61				97	−1,6	−1,7	−0,3	D	4,4	
62	19 mai 1827	79.55	11.26	111	−1,7	−1,8	−1,9	C	−10,6	
63				127	−2,2	−2,3	−2,2	D	−10,0	
64	18 mai 1827	79.56	11.19	119	−1,1	−1,2	−2,2	C	− 5,6	
65				128	−1,9	−2,0	−2,2	C	− 9,4	
66	7 juin 1816	80.00	2.40	216	2,4	2,1	−1,3	C	4,4	Scoresby. Navire assiégé par les glaces.
67	16 mai 1827	80. 1	10.45	182	−1,1	−1,3	−2,2	C	− 8,3	Parry. Pris dans les glaces.
68				169	−1,4	−1,6	−1,8	C	− 7,8	
69				171	−1,9	−2,1	−1,9	D	− 7,5	
70	15 mai 1827	80. 4	10.19	207	0,0	−0,2	−1,4	C	5,0	Navire entouré de glaces.
71	14 juin 1827	80.47	16. 2	171	−1,3	−1,5	−0,6	D	− 3,3	Nombreuses glaces flottantes.
72	15 juin 1827	80 49	16.47	148	−1,9	−2,1	−1,7	D	− 3,3	Id.
73				133	−1,7	−1,9	−1,1	D	− 2,8	
74	5 juill. 1827	81.45	22. 3	720	−1,1	−2,0	0,3	D	1,1	Sur la banquise.

Températures que peuvent supporter les sporules de l'*Oïdium aurantiacum* sans perdre leur faculté végétative ;

PAR M. PAYEN.

L'altération spéciale qui transforme rapidement la partie interne des pains en une masse fongueuse recouverte d'une fructification rouge orangée, reconnaît pour cause le développement d'un champignon particulier, l'*Oïdium aurantiacum*. Tous les observateurs sont actuellement d'accord sur ce point ; ils admettent, en outre, que la température estivale de l'atmosphère, coïncidant avec une humidité régnante ou locale, favorise cette végétation ; que, sous ces influences, la substance amylacée est rapidement détruite ou transformée en eau et acide carbonique, tandis que les matières azotées, grasses et minérales du pain, sont assimilées et complètent l'alimentation de la plante cryptogame. On sait encore que l'*Oïdium aurantiacum* se propage à l'aide de ses innombrables sporules transportées dans l'air, comme tous les corps excessivement petits et légers.

Mais des doutes se sont élevés sur la résistance des sporules à la température de la cuisson du pain ; quelques observations rapportées dans un travail remarquable d'une Commission à Poitiers semblaient démontrer que la vie végétative était détruite dans ces circonstances.

Dans les premières expériences que j'ai faites, la farine ensemencée de quantités impondérables de sporules donna un pain au milieu duquel la moisissure rouge s'est développée, tandis que le pain préparé avec la farine normale n'a pas donné lieu à cette végétation.

Les mêmes expériences comparatives, répétées plusieurs fois, ont donné des résultats semblables.

Cependant on pouvait encore supposer que des sporules répandues dans l'air, et accidentellement déposées sur un des échantillons, avaient pu produire les résultats constatés chaque fois. En effet, j'ai, dans plusieurs occasions, reconnu, comme les membres de la Commission de Poitiers, que des quantités minimes de sporules répandues dans l'air suffisent pour porter l'infection jusque dans l'intérieur des pains.

Dans la vue d'arriver à une démonstration plus directe, j'ai cherché les limites de l'élévation de température qui laissent aux sporules leur énergie vitale.

Exposées au bain-marie dans des tubes à 100, 105 et 120 degrés pendant une demi-heure, puis semées sur des tranches de pain maintenues dans l'air humide à + 20 degrés, ces sporules ont développé la végétation rouge, tandis que les tranches des mêmes pains exemptes de l'ensemencement n'ont montré que les moisissures blanches, brunes ou verdâtres habituelles.

J'ai obtenu les mêmes résultats en mettant dans les tubes, avec les sporules, de la pâte ordinaire, afin d'ajouter l'influence de l'eau à l'effet de la température.

Les sporules, chauffées dans un tube jusqu'à 140 degrés, avaient perdu leur coloration rougeâtre, et acquis une teinte fauve prononcée ; ces sporules n'ont pu reproduire sur le pain la végétation spéciale.

Ainsi les températures de 105 à 120 degrés, même dans l'air humide, ne détruisent pas la faculté végétative des sporules de l'*Oïdium aurantiacum;* on comprend donc que ces petits corps puissent résister à la cuisson du pain, notamment dans certaines parties internes où la température atteint à peine 100 degrés.

Sans aucun doute, la température à laquelle la croûte se forme, et qui dépasse 200 degrés, suffit pour altérer profondément les sporules et détruire leur vitalité.

Enfin, il résulte de ces faits que la farine qui contient des sporules de l'*Oïdium aurantiacum* introduit dans le pain des germes capables de développer la végétation spéciale à fructification rouge orangée.

Lettre de M. E. MILLON à Messieurs les rédacteurs des Annales de Chimie et de Physique.

6 septembre 1848.

J'affirme que les vases dont je me servais en recherchant les métaux contenus dans le sang de l'homme n'ont pu fournir le cuivre et le plomb que j'ai signalés.

Dans plus de trente analyses, j'ai employé, pour recueillir le sang, les vases les plus divers, vases de grès, de porcelaine, de terre vernissée et de verre, et toujours la présence du cuivre et du plomb a été facile à constater. Il est à remarquer, en outre, que le caillot isolé des parois du vase contient une très-forte proportion de ces deux métaux, tandis que le sérum qui mouille ces mêmes parois en renferme une proportion infiniment moindre.

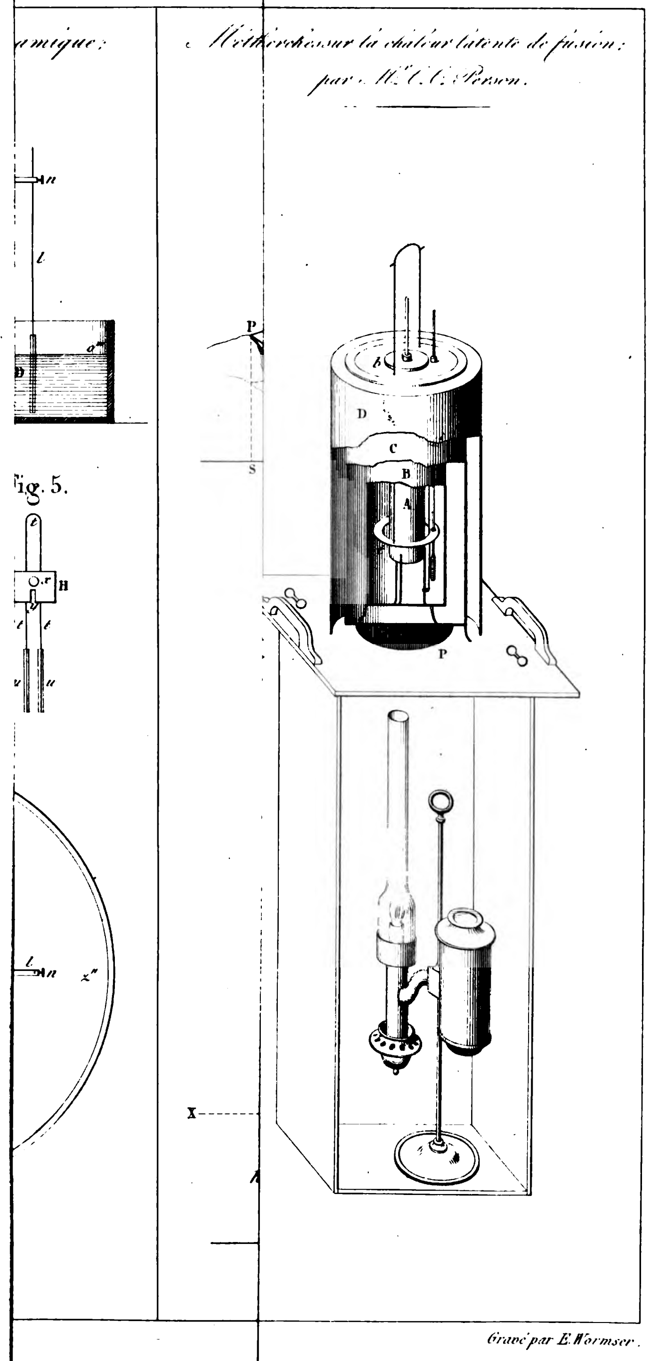
Par les circonstances éventuelles et circonscrites dans lesquelles j'opérais, j'entends le régime particulier de l'armée et les ustensiles métalliques dont le soldat fait usage tant à la caserne qu'à l'hôpital.

Quant à la méthode de calcination que j'ai décrite (1) avec l'intention de l'opposer aux efforts si laborieux et si infructueux de M. Melsens, je la croyais simple, complète et irréprochable. Comme vous en jugez autrement, messieurs, je sollicite les conseils de votre bienveillante et judicieuse critique pour compléter et corriger mon travail.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIII, page 508.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — AOUT 1848.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			8 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	748,55	+18,9		748,98	+18,0		749,56	+20,5		754,24	+16,8		+22,1	+15,0	Couvert, pluie......	S. O.
2	738,07	+18,5		758,51	+20,0		758,18	+21,4		758,19	+15,7		+22,3	+12,8	Quelques éclaircies...	O.
3	755,51	+19,1		753,77	+23,0		752,27	+24,2		750,91	+15,6		+25,1	+13,0	Couvert............	S. O.
4	751,10	+16,7		750,95	+19,3		750,53	+21,4		751,32	+15,9		+22,2	+12,3	Nuageux............	S. O.
5	749,72	+19,5		749,06	+23,6		748,71	+24,8		749,92	+17,9		+25,7	+13,8	Éclaircies...........	S.
6	753,98	+20,2		754,27	+21,2		754,78	+21,6		755,73	+16,8		+21,9	+13,5	Très-nuageux........	O. S. O.
7	758,62	+19,0		758,47	+22,2		757,37	+22,4		756,80	+17,6		+23,8	+13,3	Nuageux............	S. O.
8	753,98	+18,4		752,65	+22,1		752,20	+20,6		752,35	+15,6		+23,1	+14,7	Couvert............	E. S. E.
9	756,27	+18,4		755,93	+20,0		755,20	+21,2		756,76	+13,4		+21,7	+11,5	Nuageux............	S. O.
10	758,86	+19,4		758,90	+19,6		758,84	+20,0		759,78	+17,2		+21,5	+11,2	Couvert............	S. O.
11	760,70	+19,5		760,36	+21,3		759,87	+20,1		759,07	+17,3		+23,1	+12,3	Couvert............	S.
12	758,55	+18,6		758,48	+21,2		758,46	+21,0		759,39	+15,6		+22,0	+15,2	Couvert............	O.
13	758,81	+19,5		758,31	+21,2		757,03	+22,0		756,21	+17,8		+22,4	+11,5	Couvert............	S. O.
14	753,42	+20,2		752,67	+26,2		752,10	+25,7		752,20	+20,7		+26,6	+14,0	Quelques éclaircies..	S. E.
15	755,72	+20,0		755,61	+22,8		755,96	+24,0		754,58	+19,8		+24,8	+15,0	Nuageux............	O. S. O.
16	751,69	+16,8		750,90	+18,0		750,49	+21,0		751,73	+16,4		+21,1	+15,7	Pluie..............	S. O.
17	756,08	+17,9		756,62	+20,1		757,68	+21,0		759,25	+17,3		+21,1	+15,5	Couvert............	O.
18	760,02	+20,2		759,39	+23,6		758,55	+23,7		757,57	+16,6		+24,9	+16,5	Très-nuageux........	S. O.
19	755,36	+21,0		754,37	+25,2		753,11	+26,6		754,52	+17,5		+27,4	+13,7	Beau..............	S.
20	754,71	+14,2		755,68	+15,6		756,20	+18,6		759,41	+12,9		+19,2	+13,2	Pluie..............	N. O.
21	756,76	+15,6		754,51	+17,9		752,56	+19,0		752,84	+15,8		+21,7	+10,0	Couvert............	S. fort.
22	751,91	+15,9		748,78	+17,9		749,85	+16,8		753,39	+13,9		+21,7	+14,7	Pluie continuelle.....	S. fort.
23	753,65	+17,0		753,34	+19,0		753,50	+17,8		754,01	+14,2		+20,8	+12,9	Nuageux............	S. O.
24	755,83	+14,0		756,38	+14,5		757,07	+16,2		759,71	+11,6		+17,9	+11,6	Couvert............	O.
25	761,41	+17,0		761,14	+18,4		760,53	+19,4		760,50	+15,0		+19,9	+10,4	Couvert............	S. O.
26	759,31	+16,2		758,50	+16,9		758,01	+18,5		757,97	+17,8		+19,4	+12,8	Couvert............	S.
27	758,64	+21,8		758,45	+24,2		757,81	+24,6		758,38	+18,9		+25,7	+18,1	Couvert............	S. O
28	757,66	+23,5		757,30	+27,6		757,26	+29,0		756,80	+22,8		+30,3	+15,8	Beau..............	S. E.
29	757,43	+22,0		757,05	+24,8		756,28	+25,8		756,31	+21,1		+27,2	+17,4	Couvert............	N.
30	759,02	+16,2		758,76	+19,2		758,41	+19,7		758,99	+16,2		+20,5	+15,0	Nuageux............	N. O.
31	758,37	+16,7		758,06	+18,6		757,55	+20,7		758,74	+15,5		+20,8	+12,7	Nuageux............	N. N. O.
1	754,47	+17,8		754,15	+20,9		753,76	+21,8		754,60	+15,8		+22,9	+13,1	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	756,51	+18,8		756,24	+21,1		755,95	+22,4		756,39	+17,0		+23,2	+14,3	... Moy. du 11 au 20	Cour. 11,232
3	757,27	+17,8		756,57	+19,9		756,26	+20,7		756,97	+16,6		+22,4	+13,8	... Moy. du 21 au 31	Terr. 10,286
	756,12	+18,2		755,68	+20,6		755,35	+21,6		756,05	+16,5		+22,8	+13,7	... Moyenne du mois......	+ 18°,3



Gravé par E. Wormser.

SUR LA CONGÉLATION DU MERCURE ET SUR SA CHALEUR LATENTE DE FUSION;

PAR M. C.-C. PERSON,
Professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Besançon.

Pour étudier la chaleur qui devient latente pendant la fusion du mercure, j'ai d'abord disposé un appareil dans lequel on pût congeler aisément des masses un peu considérables de ce métal. Comme il importait peu d'obtenir la congélation rapidement, le chlorure de calcium m'a paru bien préférable à l'acide sulfureux et à l'acide carbonique. On sait que le chlorure de calcium doit être employé avec toute son eau de cristallisation qui est de 6 atomes, et que cependant il doit être en poudre fine et sèche. Pour l'avoir ainsi, on conseille de le pulvériser et de le tamiser par un temps sec et froid, lorsqu'il n'a pas encore toute son eau de cristallisation; il faut ensuite le laisser à l'air en le remuant de temps en temps jusqu'à ce qu'il l'ait prise, ce dont on s'assure par des pesées. Afin d'éviter ces manipulations pénibles, qui ne donnent pas d'ailleurs un résultat certain, j'ai déterminé le point d'ébullition d'une dissolution de chlorure calcique au moment où l'eau qu'elle renferme se réduit précisément à l'eau de cristallisation; ce point est vers 129 degrés. On laisse alors refroidir; puis, quand la cristallisation commence, ce qui arrive vers 29 degrés, on râcle les parois avec une spatule de fer, et, en agitant, on trouble continuellement la cristallisation jusqu'à ce que tout soit solidifié. On a de cette manière une poudre blanche et très-fine qui occupe un volume deux ou trois fois aussi considérable que celui de la dissolution. On l'enferme immédiatement dans des flacons à l'émeri à large ouverture, dont on a noté le poids. Le sel prend un peu d'eau pendant cette manipulation, mais cela ne fait

que compléter son eau de cristallisation si l'on a chauffé jusqu'à 129 degrés, en supposant d'ailleurs qu'on opère par un temps sec et froid.

Il est essentiel que la neige qu'on va mêler avec le sel soit parfaitement sèche ; c'est ce qu'on obtient aisément en l'enfermant dans un vase entouré d'un mélange réfrigérant où on l'agite de temps en temps : elle se réduit alors en une poussière fine qui ne s'attache plus ni aux parois ni à la spatule, et qui coule comme du sable dans un sablier.

Les proportions les plus convenables pour avoir le maximum de froid avec le chlorure de calcium et la neige sont de 4 parties de sel en poids contre 3 parties de neige. On peut augmenter impunément la dose de sel, mais non pas celle de neige. Quand on opère sur une masse un peu considérable, on ne gagne rien à faire refroidir d'avance le sel et la neige ; on descend toujours à la même température, qui est de 48°,5 au-dessous de zéro sur un thermomètre à alcool presque absolu.

On sait que le mélange réfrigérant ordinaire de sel marin et de glace produit également un froid limité, quelle que soit la température initiale du sel et de la glace. On admet ordinairement 18 à 20 degrés pour cette limite ; j'ai constaté que la véritable limite était — 21°,3 : quand on ne descend pas à cette température, c'est qu'une partie de la glace était déjà fondue ou que le mélange a été mal fait.

Pour empêcher la fusion trop prompte des mélanges réfrigérants par la chaleur qui vient du dehors, j'opère dans un système de vases métalliques très-minces, renfermés les uns dans les autres et laissant entre eux des coussins d'air d'environ 3 centimètres d'épaisseur. Deux ou trois enveloppes, ainsi disposées avec des couvercles convenables, constituent, surtout quand elles sont bien sèches, un moyen très-efficace d'empêcher le réchauffement. Par exemple, en opérant sur 2 ou 3 kilogrammes du mélange ordinaire de sel marin et de glace pilée, la température

de — 21°,3 reste fixe pendant 2 ou 3 heures; ce qui fournit un moyen commode de rapporter le thermomètre à alcool au thermomètre à mercure dans les basses températures. J'ai trouvé ainsi que le thermomètre à alcool précité marquait — 20°,3 dans le mélange où le thermomètre à mercure marquait — 21°,3; dans ces bases températures, il y donc 1 degré sur 20 degrés à ajouter au thermomètre à alcool pour avoir l'indication du thermomètre à mercure. Les thermomètres à air et à mercure s'accordant jusqu'à — 36 degrés, d'après les expériences de Dulong et Petit, on peut conclure que le maximum de froid par le chlorure de calcium et la neige est de — 51 degrés sur le thermomètre à air, et que, sur ce même thermomètre, le point de congélation du mercure est — 41 degrés.

Dans l'appareil à vases concentriques, on fait geler 7 à 800 grammes de mercure avec 400 grammes de chlorure calcique et 300 grammes de neige, en opérant par un temps sec à 2 ou 3 degrés au-dessous de zéro. Dans des circonstances moins favorables il faut deux mélanges; le temps nécessaire à la congélation est de 40 à 50 minutes. Le mercure est contenu dans une petite bouteille cylindrique de cuivre gratté, revêtue intérieurement d'une couche de cire pour empêcher l'amalgamation. Cette bouteille entre exactement dans un étui également en cuivre gratté qui plonge au milieu du mélange réfrigérant. Voici la marche des températures dans deux expériences où l'on opérait sur 705 grammes de mercure.

Première expérience, 12 février 1847 : Température ambiante, — 2 degrés; temps très-sec. L'étui contenant la bouteille et le mercure est refroidi d'avance dans un mélange de chlorure sodique et de glace à — 21 degrés. Le mélange de chlorure calcique et de neige est fait à $10^h\,15^m$; l'installation du mercure dans le mélange est terminée à $10^h\,19^m$.

HEURE.	THERMOMÈTRE dans le mélange.	THERMOMÈTRE en contact avec le mercure.
h m		
10.23	— 48,1	"
11.27	— 48,3	"
11.00	— 47,4	"
11.15	— 46,4	"
11.35	— 44,4	— 41,5
11.47	— 43,3	— 42,2
11.52	— 42,6	— 42,1

Le thermomètre n'a été introduit dans la bouteille qu'après la congélation. Le mercure ayant été enlevé et l'appareil refermé, le mélange, à $1^h\ 25^m$ était encore à — 40 degrés, ce qui répond à — 42 degrés du thermomètre à air. Ainsi, malgré la chaleur apportée par le mercure, la bouteille et l'étui, le mélange est resté 3 heures au-dessous de la température où le mercure se congèle.

Deuxième expérience, 15 février 1847 : Jour de dégel; temps très-humide; température ambiante, + 4 degrés. On emploie deux mélanges, mais seulement 300 grammes de sel pour chacun.

PREMIER MÉLANGE.		SECOND MÉLANGE.		
HEURE.	THERMOMÈTRE dans le mélange.	HEURE.	THERMOMÈTRE dans le mélange.	THERMOMÈTRE sur le mercure.
h m		h m		
11.15	— 46,3	12.20	46,0	"
11.30	— 45,0	12.34	45,5	"
11.43	— 44,0	12.39	44,5	— 41,0
12. 3	— 41,0	12.45	44,0	— 42,0
		12.52	43,0	— 42,7

On vient de voir comment je m'étais procuré le mercure à l'état solide en masse un peu considérable; voici main-

tenant comment j'ai mesuré sa chaleur latente de fusion.

Soient

M l'équivalent en eau du calorimètre complet, c'est-à-dire y compris le liquide, le vase, l'agitateur et le thermomètre;

T et T' ses températures initiale et finale;

a la chaleur qui lui vient du dehors pendant l'expérience; a est un certain nombre de calories; on entend ici par calorie la chaleur nécessaire pour élever 1 gramme d'eau de 1 degré;

m le poids du mercure;

t et t' ses températures initiale et finale;

μ l'équivalent en eau du vase qui le contient;

c sa chaleur spécifique;

l sa chaleur latente de fusion.

La chaleur cédée par le calorimètre + la chaleur venue du dehors = la chaleur reçue par le mercure et par le vase qui le contient; en d'autres termes,

$$M(T-T')+a = mc(t'-t)+ml+\mu(t'-t),$$

d'où

$$l = \frac{M(T-T')+a}{m} - \left(c+\frac{\mu}{m}\right)(t'-t).$$

Soient

P le poids du liquide employé;

C sa chaleur spécifique;

ν l'équivalent en eau du vase qui constitue le calorimètre, y compris l'agitateur et le thermomètre;

on a

$$M = PC+\nu.$$

P était déterminé au commencement et à la fin de l'expérience; on prenait la moyenne pour tenir compte de l'évaporation; on tenait aussi compte de la perte de poids dans l'air.

Deux liquides ont été employés : l'eau et l'essence de térébenthine. Pour l'essence, j'ai trouvé $C = 0,416$ vers 2 degrés. Comme M. Regnault a trouvé 0,426 vers 17 degrés, et 0,414 vers 10 degrés, j'adopterai 0,0017 de variation par 1 degré, tout en conservant le chiffre 0,416 à 2 degrés. Avec ces données, on a le moyen de calculer C pour les expériences où l'on a employé l'essence de térébenthine.

Contre l'emploi de l'eau dans la recherche actuelle, on pourrait objecter la formation de la glace et la lenteur de sa fusion. Mais déjà, dans d'autres expériences où j'avais essayé de mesurer la chaleur nécessaire à la fusion du mercure par le poids de la glace qui se forme sur la bouteille quand on la plonge dans de l'eau à zéro, j'avais remarqué que cette glace était louche et très-poreuse ; sans doute à cause de la grande rapidité avec laquelle le mercure congelé enlève de la chaleur au liquide environnant. Or cette glace poreuse se fond très-promptement, quoique la température ne soit que de 3 ou 4 degrés au-dessus de zéro ; d'ailleurs elle ne gêne pas le mouvement de l'agitateur, et, en somme, je crois l'eau préférable à l'essence de térébenthine.

Dans un Mémoire précédent sur la chaleur latente de fusion en général, j'ai décrit le calorimètre et j'ai dit comment se déterminaient ν, T, T' et a. Relativement à cette dernière quantité, j'ajouterai qu'on opérait par un temps convenable pour qu'il ne se déposât pas de rosée sur le calorimètre lors du refroidissement produit par le mercure.

La bouteille destinée à contenir le mercure pesait $16^{gr},67$ sans la cire, $18^{gr},23$ avec la cire. La chaleur spécifique du laiton étant 0,094, et celle de la cire 0,35 dans les basses températures, on a 2,11 pour l'équivalent en eau ; j'admettrai $\mu = 2$ à cause du col qui n'était pas tout à fait à la température de la panse. J'ai trouvé précédemment que le plomb, le bismuth et l'étain avaient à très-peu près la même chaleur spécifique à l'état solide et à l'état liquide ; les lé-

gères différences qu'on observe sont de l'ordre de celles que déterminent les variations de température sans changement d'état. J'ai étendu cette loi au mercure, d'autant mieux que, dans les expériences actuelles, la variation de température à l'état solide se réduit à 2 ou 3 degrés. Ce qui légitime encore cette extension, c'est que la loi sur l'égalité de la chaleur spécifique des atomes des corps simples se vérifie pour le mercure malgré sa liquidité; ainsi j'ai pris $c = 0{,}0333$ tout aussi bien pour l'état solide que pour l'état liquide.

Détermination de t. — Après la congélation, la température du mercure descend, tandis que celle du mélange remonte. J'ai admis que l'égalité de température avait lieu quand il n'existait plus qu'une différence de quelques dixièmes de degré entre le thermomètre du mélange et celui qu'on mettait en contact avec le mercure lorsque la congélation était à peu près terminée; ensuite, le mélange et le mercure remontant ensemble lentement, on calculait, par une proportion, la température au moment de l'expérience. Par exemple, voyant que le mélange remonte de 1 degré en 7 minutes, et l'immersion dans le calorimètre ayant eu lieu 2 minutes après la dernière observation, on a admis une variation de $\frac{2}{7}$ de degré dans ces 2 minutes.

Pour l'immersion, l'appareil réfrigérant était apporté près du calorimètre; on enlevait l'étui du mélange, et l'on retirait la bouteille qui était immédiatement plongée dans le calorimètre, de sorte que son trajet dans l'air n'était que de 1 décimètre environ, et ne durait pas plus d'une seconde. Il est facile de s'assurer que la chaleur reçue pendant cette manœuvre ne dépasse pas 2 ou 3 calories malgré la précipitation de la vapeur. J'ai examiné en détail un cas pareil en parlant de la chaleur spécifique de la glace. Or, comme dans les expériences actuelles la mesure porte sur 3000 calories environ, 2 ou 3 calories sont sans importance. On peut, du reste, en tenir compte, en observant que, d'après

le poids du mercure, cela répond à 2 ou 3 dixièmes de degré sur la valeur de t. La température finale t' du mercure était donnée par un thermomètre qu'on introduisait dans la bouteille à la fin de l'expérience; celle-ci d'ailleurs durait assez longtemps pour qu'il n'y eût pas de différence sensible entre la température du mercure et celle du calorimètre.

Voici maintenant le tableau de trois expériences qui ont été faites dans des circonstances favorables et sans accident :

P	C	T	T'	a	m	t	t'	l
971,4	0,420	7,089	2,066	0	478,6	— 43	2	2,77
971,8	0,420	7,815	0,590	91	705,0	— 44	0,6	2,86
1131,9	1	6,897	4,074	3	704,7	— 45	4	2,83

La durée a été de 16, 21 et 14 minutes; la température ambiante de 2°,9, 2 degrés et 4°,6.

La moyenne des trois expériences est 2,82; mais j'adopterais plutôt la moyenne des deux dernières, qui est 2,84.

Ainsi on trouve que pour fondre 1 kilogramme de mercure, il ne faut pas tout à fait autant de chaleur que pour élever de 3 degrés la température de 1 kilogramme d'eau.

En désignant par l et L les chaleurs latentes du mercure et de l'eau, on a

$$\frac{l}{L} = \frac{2,84}{79,25} = 0,0358,$$

c'est-à-dire que le rapport des chaleurs latentes est à peu près le même que celui des chaleurs spécifiques, qui est 0,0333. Il en résulte que, pour le mercure comme pour l'eau, la chaleur nécessaire à la fusion est à peu près quatre-vingts fois celle qui fait varier de 1 degré la température du liquide.

J'ai fait observer, dans une autre occasion, que les quantités de chaleur nécessaires pour fondre les métaux suivaient l'ordre de la ténacité; de sorte que le plomb, qui

était le moins tenace de ceux que j'eusse alors étudiés, était aussi celui qui, pour se fondre, exigeait la moindre dépense de chaleur. Mais puisqu'il ne faut que $2^{cal},84$ pour fondre 1 gramme de mercure, tandis qu'il en faut 5,37 pour fondre 1 gramme de plomb, on peut conclure, avec une grande vraisemblance, que la cohésion du mercure solide est encore moindre que celle du plomb.

RELATION

Entre le coefficient d'élasticité des métaux et leur chaleur latente de fusion; chaleur latente du cadmium et de l'argent;

PAR M. C.-C. PERSON,
Professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Besançon.

(Mémoire lu à l'Académie des Sciences, dans la séance du 4 sept. 1848.)

Quand on fond un métal, on sépare des molécules qui adhéraient fortement ensemble : il y a donc là un travail considérable qui se fait par la chaleur, et l'on doit naturellement s'attendre à ce que dans les différents métaux la même dépense de chaleur produira la même quantité de travail. C'est ce que j'ai cherché à vérifier.

La chaleur dépensée est précisément la chaleur latente de fusion; on sait la mesurer. Mais comment mesurer le travail produit? J'ai pensé que ce travail pour séparer les molécules devait être dans une relation simple avec le travail nécessaire pour les écarter d'une certaine quantité. Déjà si l'on jette un coup d'œil sur le tableau des coefficients d'élasticité que M. Wertheim a donné dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XII, page 441, on reconnaît que les chaleurs latentes de fusion sont à très-peu près proportionnelles à ces coefficients. Par exemple, il

faut deux fois autant de chaleur pour fondre le zinc que pour fondre l'étain; or le tableau montre que le coefficient d'élasticité du zinc est double de celui de l'étain. Ainsi un métal qui exige un effort double pour le même allongement, demande aussi une chaleur double pour se fondre. Le rapport est encore plus remarquable pour le plomb; c'est un métal qui offre très-peu de résistance : avec un effort cinq fois plus petit on l'allonge autant que le zinc; eh bien, il se trouve aussi que la chaleur nécessaire pour le fondre est cinq fois plus petite que celle qu'il faut pour le zinc. On retrouve encore la proportionnalité entre le zinc et le bismuth, quand on a soin de prendre le zinc cristallisé par un refroidissement lent, parce qu'alors sa constitution se rapproche de celle du bismuth.

Ainsi donc, en désignant par q, q' les coefficients d'élasticité de deux métaux, par l, l' leurs chaleurs latentes de fusion, on a, au moins approximativement,

$$\frac{q}{q'} = \frac{l}{l'}.$$

Le tableau suivant fera juger du degré d'approximation. Comme l'état physique des métaux a une grande influence sur leur coefficient d'élasticité, on a pris le rapport pour des états physiques aussi identiques que possible; c'est-à-dire qu'on a comparé les métaux coulés avec les métaux coulés, les métaux recuits avec les métaux recuits, et ainsi de suite.

Comparaison des coefficients d'élasticité et des chaleurs latentes de fusion.

Désignation du métal.	Rapport $q : q'$			Moyenne.	Rapport $l : l'$
	d'après les vibrations		d'après l'allongement.		
	longitudinales.	transversales.			
Zinc ordinaire étiré... Étain ordinaire étiré..	2,09	2,11	"	2,17	1,97
Zinc ordinaire recuit. Étain ordinaire coulé.	2,00	2,31			
Zinc ordinaire recuit.. Plomb recuit.........	4,32	5,20		4,80	5,23
Zinc pur coulé....... Plomb pur coulé. ...	4,69	4,75	5,09		
Étain ordinaire étiré.. Plomb étiré	2,20	2,33	"	2,20	2,65
Étain ordinaire coulé. Plomb coulé.........	2,33	2,10			
Zinc bien cristallisé.. Bismuth coulé.......	2,28	"	"	2,28	2,22

Cherchons maintenant pourquoi la proportionnalité n'est qu'approchée. Le coefficient d'élasticité est le poids qui doublerait la longueur d'une tige d'un millimètre de section, en supposant que l'allongement restât proportionnel à la traction. Il résulte de cette définition, que dans la mesure des coefficients d'élasticité, l'on ne compare pas des poids égaux comme dans la mesure des chaleurs latentes; dès lors il n'est pas étonnant que la proportionnalité n'existe pas rigoureusement. De plus, si l'on remonte au point de vue d'où l'on est parti sur la proportionnalité des dépenses

de chaleur et de force vive, on voit que la chaleur latente de fusion doit être proportionnelle, non pas au coefficient d'élasticité, mais à une fonction de ce coefficient représentant le travail nécessaire pour détruire la cohésion des molécules comprises dans l'unité de poids.

Considérons cette unité de poids à laquelle nous donnerons une forme cubique. Le travail nécessaire pour détruire la cohésion de ses molécules sera

$$3\int_0^\sigma r\,ds,$$

σ désignant l'allongement que doit éprouver le côté du cube pour que la cohésion soit détruite ou du moins réduite à ce qu'elle est dans l'état liquide, et r étant la traction qui produit l'allongement quelconque s compris entre o et σ.

Dans des limites étendues, on a $r = ks$, k étant un coefficient constant. Comme il ne s'agit ici que de rapports, et que les tractions ont lieu en tous sens, nous admettrons que cette proportionnalité se continue jusqu'à l'allongement limite σ. Dès lors, en intégrant, on a, pour la mesure du travail, $\frac{3}{2}k\sigma^2$.

p étant le poids spécifique du métal, $\frac{1}{p}$ est le volume du cube. Nous prendrons pour unité le centimètre et le gramme. k sera donc la force nécessaire pour allonger le cube d'un centimètre, en supposant l'allongement proportionnel à la traction. Or, d'après les définitions adoptées, on a $1000q$ pour le nombre de grammes capable de doubler la longueur d'une tige d'un millimètre carré de section. Ici nous avons $\frac{100}{p^{\frac{2}{3}}}$ millimètres carrés; $\frac{100000q}{p^{\frac{2}{3}}}$ grammes produiraient donc un allongement de $\frac{1}{p^{\frac{1}{3}}}$ centimètres, et $\frac{100000q}{p^{\frac{1}{3}}}$ produiraient un allongement égal à l'unité. Mais,

comme la traction a lieu en tous sens, il faut tripler ce poids pour avoir le même allongement; ainsi $k = \frac{300000\,q}{p^{\frac{1}{3}}}$.

Soit maintenant S la valeur de σ pour l'unité de longueur; la longueur étant ici $\frac{1}{p^{\frac{1}{3}}}$, on aura $\sigma = \frac{S}{p^{\frac{1}{3}}}$, et l'expression du travail deviendra $\frac{900000\,qS^2}{2p}$ en grammes élevés à un centimètre, ou simplement $\frac{4,5\,qS^2}{p}$ en kilogrammètres.

Telle est la force vive qu'on doit dépenser si l'on veut désunir toutes les molécules contenues dans l'unité de poids. Et, par conséquent, d'après la proportionnalité de la dépense de chaleur à la dépense de force vive, si l'on compare deux métaux dont les chaleurs latentes soient l et l', on devra avoir $\frac{qS^2}{p} : \frac{q'S'^2}{p'} :: l : l'$.

Nous savons qu'on a déjà, d'une manière approchée, $q : q' :: l : l'$, ce qui montre que $\frac{S^2}{p}$ doit peu différer de $\frac{S'^2}{p'}$; or j'ai trouvé qu'en admettant l'égalité $\frac{S^2}{p+2\sqrt{p}} = \frac{S'^2}{p'+2\sqrt{p'}}$, on arrivait à une formule qui se vérifiait très-bien par l'expérience. Cette formule est

$$\text{(A)} \qquad \frac{q}{q'}\left[\frac{1+\frac{2}{\sqrt{p}}}{1+\frac{2}{\sqrt{p'}}}\right] = \frac{l}{l'}.$$

Elle signifie que les chaleurs latentes de fusion sont dans le rapport des coefficients d'élasticité augmentés d'une certaine quantité qui dépend de la densité.

Voici maintenant des vérifications de la formule. En comparant le zinc au plomb, nous avons eu $\frac{q}{q'} = 4,80$; la

correction actuelle, d'après les densités, revient à ajouter le dixième de cette valeur, ce qui donne 5,28; or on a $\frac{l'}{l} = 5,23$; ainsi l'accord est parfait.

Pour l'étain et le plomb, on a eu $\frac{q}{q'} = 2,20$, et $\frac{l}{l'} = 2,65$; la différence était assez considérable. Mais maintenant, la correction étant faite, il vient 2,42, et la différence avec 2,65 n'est pas d'un dixième.

Pour le zinc et l'étain, sans correction, la différence n'est pas non plus d'un dixième; mais aussi il n'y a pas de correction à faire, puisque les densités sont les mêmes.

Pour le bismuth, comparé au zinc cristallisé, la correction tendrait à altérer l'égalité des rapports; cela peut tenir à l'état de cristallisation.

La relation que nous venons de trouver pour les métaux se vérifie aussi pour les alliages. Ainsi, pour l'alliage de d'Arcet, M. Wertheim a trouvé $q' = 2626$ d'après les vibrations transversales; pour le zinc ordinaire recuit, il a eu, d'après ces mêmes vibrations, $q = 9641$, d'où $\frac{q}{q'} = 3,67$. La densité de l'alliage de d'Arcet étant 9,8, il vient

$$\frac{q}{q'}\left[\frac{1+\frac{2}{\sqrt{p}}}{1+\frac{2}{\sqrt{p'}}}\right] = 3,92.$$

Maintenant la totalité de la chaleur, qui devient latente quand on fond l'alliage, est 7,64; pour le zinc, c'est 28,13; on a donc $\frac{l}{l'} = 3,68$, ce qui diffère bien peu de 3,92.

La formule (A) se vérifiant d'une manière satisfaisante, on peut s'en servir pour calculer la chaleur latente de fusion des différents métaux. On trouve ainsi environ 38 calories pour le platine, et 60 pour le fer, en prenant le zinc pour terme de comparaison. Le fer, qui est le métal le plus ré-

sistant, serait aussi celui qui demanderait le plus de chaleur pour se fondre.

Réciproquement, le mercure, pour lequel j'ai trouvé une si petite chaleur latente de fusion, doit avoir une résistance encore plus faible que celle du plomb.

Ces résultats paraissent d'accord avec l'expérience; mais j'ai voulu une vérification plus rigoureuse de la formule. J'ai calculé avec elle la chaleur latente de fusion du cadmium et de l'argent. Ce sont des métaux dont les coefficients d'élasticité ont été déterminés avec une grande exactitude par M. Wertheim, car leur constitution se prête à cette détermination beaucoup mieux que celle du plomb ou du bismuth. Ensuite, j'ai mesuré directement la chaleur latente de fusion, et l'accord a été vraiment remarquable, surtout pour le cadmium dont la chaleur latente ne présente pas quelques incertitudes qui subsistent pour celle de l'argent.

Pour le cadmium recuit, comparé au zinc ordinaire recuit, on a : par les vibrations longitudinales, $\frac{q}{q'} = \frac{9292}{4241} = 2,19$; par les vibrations transversales, $\frac{q}{q'} = \frac{9641}{5313} = 1,81$; ce qui donne la moyenne $\frac{q}{q'} = 2$.

La densité du cadmium étant 8,52 et celle du zinc étant 7, il vient

$$\frac{q}{q'}\left[\frac{1+\frac{2}{\sqrt{p}}}{1+\frac{2}{\sqrt{p'}}}\right] = 2,08 = \frac{l}{l'} = \frac{28,13}{l'},$$

d'où

$$l' = 13,52.$$

Pour l'argent recuit, comparé de même au zinc, on a: par les vibrations longitudinales, $\frac{q}{q'} = \frac{9292}{7242} = 1,28$; par les vibrations transversales, $\frac{q}{q'} = \frac{9641}{7533} = 1,28$. La densité

de l'argent est 10,3; ainsi

$$\frac{q}{q'}\left[\frac{1+\frac{2}{\sqrt{p}}}{1+\frac{2}{\sqrt{p'}}}\right] = 1,38 = \frac{l}{l'} = \frac{28,13}{l'},$$

d'où

$$l' = 20,38.$$

Voyons maintenant ce que donne la mesure directe de la chaleur latente.

Pour le cadmium qui fond à 321 degrés, j'ai opéré exactement comme pour le zinc, le plomb, etc.; c'est-à-dire que le métal fondu dans une ampoule de verre où plongeait un thermomètre, a été maintenu, dans la petite étuve à alcool, à une température fixe un peu supérieure à celle de la fusion, puis descendu dans la boîte à joint hydraulique du calorimètre. Comme le cadmium s'oxyde facilement, on opérait dans une ampoule à col très-étroit; ce col d'ailleurs était presque entièrement fermé par le thermomètre. Voici le tableau de quatre expériences (*voir*, pour les détails du procédé et les corrections, *Annales de Chimie et de Physique*, 3[e] série, tome XXI, pages 296 et suivantes) :

Chaleur latente de fusion du cadmium.

NUMÉRO de l'expér.	M	T	T'	a	m	t (mercure.)	t (air.)	t'	μ	A	l	DURÉE.
I.	1020	15,000	20,740	— 15,6	174,5	354,0	344,2	20,8	0,80	32,158	13,65	32[m]
II.	1020	15,709	20,153	+102,7	137,3	332,0	324,4	20,1	0,71	30,69	13,32	14
III.	1020	17,194	22,695	— 28,4	176,5	336,5	328,0	22,7	0,58	30,95	13,58	22
IV.	1020	17,315	22,465	— 10,8	162,2	334,0	326,0	22,5	0,69	31,03	13,76	21

On désigne par

M l'équivalent du calorimètre complet en grammes d'eau;

T, T' ses températures initiale et finale;

$+a$ la chaleur qu'il reçoit pendant l'expérience ;
μ l'équivalent de l'ampoule de verre ;
m le poids du métal ;
τ son point de fusion sur le thermomètre à air ;
c, C sa chaleur spécifique à l'état solide et à l'état liquide ;
t, t' ses températures initiale et finale ;
A la chaleur abandonnée par l'unité de poids entre t° et t'° ;
l la chaleur latente de fusion, c'est-à-dire le nombre de calories nécessaire à la fusion de l'unité de poids ; une calorie est ici la chaleur nécessaire pour élever d'un degré 1 gramme d'eau ;

on a
$$A = \frac{M(T - T') - a - \mu(t - t')}{m}$$
et
$$l = A - C(t - \tau) - c(\tau - t') = A - c(t - t') - (C - c)(t - \tau).$$

Le calcul est fait pour le thermomètre à air.

J'ai trouvé pour le point de fusion du cadmium 328 degrés sur un thermomètre à mercure en cristal de Choisy-le-Roi, ce qui répond à 320°,7 sur le thermomètre à air d'après la table de M. Regnault.

La chaleur spécifique c du cadmium à l'état solide est 0,0567 ; à l'état liquide, elle n'a pas été mesurée : mais j'ai montré que pour les métaux les chaleurs spécifiques à l'état solide et à l'état liquide différaient très-peu. Pour l'étain, la différence est $C - c = 0{,}0075$; j'admets la même différence pour le cadmium qui a la même chaleur spécifique que l'étain. D'ailleurs la différence $t - \tau$ n'est que d'un très-petit nombre de degrés, de sorte que le terme $(C - c)$ $(t - \tau)$ n'a que très-peu d'importance. Dans la première expérience, qui est celle où il en a le plus, sa valeur ne va pas à 0,2 de calorie.

Prenant la moyenne des quatre valeurs de l, on a 13,58, ce qui diffère extrêmement peu de 13,52, valeur assignée

par la formule (A). Il est bon de remarquer que la plus grande différence ne va pas à $\frac{1}{50}$; ainsi il y a un accord remarquable.

La seconde expérience ayant été faite très-près du point de fusion et sur un poids assez petit, je l'éliminerai et j'admettrai en définitive $l = 13,66$ pour la chaleur latente du cadmium.

Pour les expériences sur l'argent, le métal était fondu dans un petit creuset de tôle très-mince, puis plongé immédiatement dans l'eau du calorimètre ou mis dans la boîte à joint hydraulique, afin de ne laisser arriver l'eau que quand le métal était refroidi. On chauffait le creuset dans un petit fourneau à main qui, bien que recouvert d'un cône, pouvait à peine entretenir le métal fondu quand on ne soufflait pas. D'après cela, l'immersion se faisait à une température qui dépassait très-peu le point de fusion.

Ce point de fusion a été trouvé par Prinsep à 999 degrés sur le thermomètre à air; j'admettrai provisoirement cette détermination.

La chaleur apportée par le petit creuset de tôle a été mesurée en chauffant des plaques et de petites masses de fer dans le même fourneau. On devait arriver, dans les différentes expériences, à très-peu près à la même température, puisque celle où l'on opérait était un maximum.

Voici deux expériences faites sur le fer :

Chaleur spécifique moyenne du fer entre 0 *et* 1000 *degrés.*

NUMÉRO de l'expérience	M	T	θ	a	m	c
I.	1189,7	14,238	23,168	— 7,4	63,0	0,1687
II.	500,0	15,970	21,449	0	160,3	0,1710

On a

$$c = \frac{M(\theta - T) - a}{m(t - \theta)},$$

en désignant par

c	la chaleur spécifique moyenne entre t^o et θ^o;
M	l'équivalent du calorimètre complet;
T et θ	ses températures initiale et finale;
m	le poids du fer;
a	la chaleur reçue pendant l'expérience.

J'admets que t est à peu près 1020, de sorte qu'on a $t - \theta = 1000$.

Dans la première expérience, on opérait sur une plaque de fer; dans la seconde, on opérait sur une masse presque cubique, et d'ailleurs plus considérable : le refroidissement a donc été moindre. Voilà pourquoi, sans doute, on a pour c une valeur un peu plus forte.

Le métal était plongé directement dans l'eau, ce qui entraîne un peu de perte par vaporisation; mais la troisième expérience sur l'argent montre que cette perte est peu considérable.

On a détaché $0^{gr},2$ d'oxyde dans la première expérience, et $0^{gr},5$ dans la seconde; on en a tenu compte en augmentant m de $0^{gr},1$ dans le premier cas, et de $0^{gr},25$ dans le second; ce qui est fondé sur ce que la chaleur spécifique de l'oxyde est environ une fois et demie celle du métal.

Voici le tableau de trois expériences faites sur l'argent; c'était de l'argent de coupelle :

NUMÉRO de l'expérience.	M	T	T'	a	m	p	l
I.	1018	16,712	28,107	— 230	125,10	12,2	20,89
II.	1020	15,165	26,496	— 134	126,25	10,6	21,25
III.	1200	14,692	24,079	+ 13	126,25	9,3	19,52

La notation est la même que pour le cadmium; mais la formule se réduit à

$$l = \frac{M(T' - T) - a - 171p}{m} - 57,$$

en désignant par p le poids du creuset, prenant 0,171 pour la chaleur spécifique du fer, et 0,057 pour celle de l'argent, et admettant que la variation de température soit de 1000 degrés. De même que pour les autres métaux, l'accroissement de chaleur spécifique a été compté dans la chaleur latente.

La troisième expérience a été faite en plongeant directement le creuset dans l'eau du calorimètre; c'est probablement pour cela qu'elle donne une valeur plus faible.

Mettant de côté cette valeur, la moyenne des deux autres est 21,07, nombre qui s'éloigne peu de 20,38 que donne la formule (A); la différence n'est que de $\frac{1}{30}$.

En résumé, la formule se vérifie sur l'étain, le bismuth, le plomb, l'alliage de d'Arcet, le zinc, le cadmium et l'argent, c'est-à-dire sur tous les métaux soumis à l'épreuve.

Je conclurai donc qu'entre le coefficient d'élasticité des métaux et leur chaleur latente de fusion, il existe une relation telle, que la chaleur latente d'un métal étant donnée, on détermine celle des autres par des expériences purement mécaniques où n'intervient nullement la chaleur. Ainsi, d'après le son que rend une tige quand elle vibre, ou d'après l'effort nécessaire pour l'allonger, on peut assigner la chaleur nécessaire pour la fondre; et cette relation, qui paraît d'abord singulière, est au fond très-naturelle, quand on considère que le coefficient d'élasticité est véritablement la mesure de l'attraction moléculaire. Sans savoir au fond en quoi consiste le passage de l'état solide à l'état liquide, on peut toujours affirmer que, pour fondre un métal, il faut en définitive vaincre l'adhérence de toutes ses molécules; il y a là un travail mécanique, et il est naturel que la dépense de chaleur soit proportionnelle à ce travail. Les différents métaux dans le cas de la fusion se comportent à peu près comme des machines d'une même construction, dans lesquelles la même dépense

de combustible produit le même effet utile. On sait que cette loi s'observe pour les différents gaz; qu'ils soient simples ou composés, le travail dû à leur détente est toujours en proportion constante avec la chaleur qui disparaît alors.

NOTE SUR LE FURFUROL;

PAR M. AUGUSTE CAHOURS.

Döbereiner observa le premier, dans la préparation de l'acide formique au moyen de l'amidon, du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu, la formation d'un huile très-volatile qu'il désigna sous le nom d'*huile artificielle de fourmis*. Stenhouse obtint plus tard ce produit en proportion plus considérable en distillant un mélange de 2 parties de farine d'avoine, 2 parties d'eau et 1 partie d'acide sulfurique au maximum de concentration jusqu'à ce que les produits de la distillation présentassent l'odeur de l'acide sulfureux. Plus récemment, enfin, M. Fownes, en distillant un mélange de son et d'acide sulfurique étendu, se procura la même substance qu'il désigna sous le nom de *furfurol* (huile de son). Ce procédé, qui donne l'huile en question en quantités beaucoup plus grandes que les deux autres, permit à ce chimiste de faire une étude approfondie de cette intéressante substance.

L'un des dérivés les plus curieux du furfurol est, sans contredit, celui qui prend naissance par la réaction de l'ammoniaque; c'est le corps que M. Fownes a désigné sous le nom de *furfuramide*, pour rappeler l'analogie qu'il présente avec l'hydrobenzamide. MM. Laurent et Gerhardt, se fondant sur le point d'ébullition peu élevé du furfurol et sur la composition de la furfuramide, en conclurent que l'équivalent de cette huile devait être réduit au tiers de celui qu'avait adopté M. Fownes, et que, par con-

séquent, la formule

$$C^{30}H^{12}O^{12},$$

donnée par ce chimiste, devait être remplacée par la formule beaucoup plus simple

$$C^{10}H^{4}O^{4}.$$

C'est dans le but de vérifier cette assertion que j'ai cru devoir reprendre l'étude de cette substance.

Pour préparer le furfurol, j'ai suivi la méthode indiquée par M. Fownes, en employant toutefois une proportion un peu moindre d'acide sulfurique; j'ai constamment obtenu une quantité de furfurol plus considérable que ce chimiste, ainsi qu'on peut le voir par les expériences suivantes.

Dans un alambic d'une contenance de 72 à 75 litres, j'ai introduit $1^{kil},500$ de son, $1^{kil},250$ d'acide sulfurique au maximum de concentration, étendu préalablement de 3 litres d'eau; j'ai répété ce traitement quatre fois de suite, en arrêtant chaque fois la distillation dès qu'il se manifestait une forte odeur d'acide sulfureux.

J'ai donc opéré en tout sur 6 kilogrammes de son à l'état où le livre le commerce, et j'ai employé 5 kilogrammes d'acide sulfurique à 66 degrés et 12 litres d'eau.

Avec ces proportions, j'ai obtenu, par des digestions sur du chlorure de calcium et des rectifications ménagées, d'une part 104 grammes de furfurol brut, et une eau saturée de furfurol, qui a produit, par son contact avec l'ammoniaque, 54 grammes de furfuramide, soit 57 de furfurol; ce qui fait en tout 158 grammes, soit 2,63 pour 100.

Or, si l'on tient compte des pertes inévitables qui se produisent dans des opérations de ce genre, on peut en conclure que, dans cette expérience, le son a fourni de 2,75 à 2,80 pour 100 de son poids, quantité triple environ de celle qu'a obtenue M. Fownes.

Une seconde expérience, faite dans les mêmes conditions, mais avec une proportion un peu moindre d'acide sulfurique, m'a donné les résultats suivants.

J'ai employé à deux reprises 2 kilogrammes de son et $1^{kil},50$ d'acide sulfurique concentré étendu de 4 litres d'eau ; soient 4 kilogrammes de son, 3 kilogrammes d'acide sulfurique et 8 litres d'eau.

J'ai obtenu, d'une part, 60 grammes de furfurol, et une eau saturée qui m'a donné, par l'ammoniaque, 38 grammes de furfuramide; soit 41 grammes de furfurol, c'est-à-dire en tout, 101 grammes ou 2,52 pour 100.

Une troisième préparation de furfurol, faite en employant 4 kilogrammes de son, $3^{kil},20$ d'acide sulfurique et 10 litres d'eau, m'a donné en tout 103 grammes de furfurol ou 2,58 pour 100.

On peut évidemment conclure des faits précédents, que le son frais peut au moins fournir 2,75 pour 100 de son poids de furfurol.

Quelle est maintenant la substance contenue dans le son qui se dédouble en présence de l'acide sulfurique pour donner naissance au furfurol? car ce dernier n'est pas évidemment tout formé dans le son, ainsi que je m'en suis assuré en distillant avec de l'eau seule de grandes quantités de cette substance. Or, au nombre des principes que renferme le son, se trouvent du ligneux, de l'amidon, du gluten ; j'ai examiné l'action de l'acide sulfurique sur chacun de ces produits en particulier, et je n'ai pas obtenu la moindre trace de furfurol: c'est donc à quelque autre principe contenu dans le son qu'il faut attribuer la formation de cette huile intéressante.

Ainsi préparé, le furfurol bout à 162 degrés; il présente toutes les propriétés indiquées par M. Fownes.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},625$ de matière m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,242 d'eau et 1,428 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},600$ d'un second échantillon m'ont donné 0,229 d'eau et 1,373 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	Théorie.		
Carbone....	62,31	62,38	C^{10}....	750	62,50
Hydrogène..	4,29	4,23	H^{4}....	50	4,17
Oxygène....	33,40	33,39	O^{4}....	400	33,33
	100,00	100,00		1200	100,00

et s'accordent entièrement avec ceux de M. Fownes. Afin de décider entre la formule adoptée par ce chimiste et celle qu'ont proposée MM. Laurent et Gerhardt, j'ai pris la densité de vapeur de ce produit; j'ai obtenu les résultats suivants :

Température de l'air.............	20°
Température de la vapeur.........	217°
Excès de poids du ballon.........	$0^{gr},230$
Capacité du ballon...............	188^{cc}
Baromètre........................	$0^{m},759$
Air restant......................	0

On déduit de là, pour le poids du litre, le nombre 4,341, et, par suite, pour la densité cherchée, 3,342. Une seconde détermination m'a donné 3,346. Le calcul donnerait le nombre 3,349, en supposant que la formule très-simple $C^{10}H^{4}O^{4}$ représente l'équivalent de cette substance; l'hypothèse de MM. Gerhardt et Laurent se trouve ainsi vérifiée. Le furfurol, considéré d'après la manière dont il se comporte avec l'ammoniaque, devient donc un homologue de l'huile de reine des prés et de l'essence d'amandes amères; mais cette matière est loin d'offrir, dans son contact avec la plupart des corps, des réactions nettes, et de donner des résultats comparables à ceux que fournissent ces produits. Ainsi, tandis que le chlore et le brome forment, avec les composés dont l'huile d'amandes amères est le type, des dérivés cristallisables ou volatils à des températures fixes, présentant une relation de composition des plus simples

avec les corps primitifs, le furfurol ne donne que des produits noirs et résinoïdes.

L'acide nitrique, soit étendu, soit au maximum de concentration, agit énergiquement sur cette substance, en donnant comme produit final de l'acide oxalique, au lieu de fournir, comme le font les corps du groupe aldéhyde, soit un acide dérivé du furfurol par simple fixation d'oxygène, soit un composé qui n'en diffère que par la substitution d'un ou de plusieurs équivalents de vapeur hypoazotique, à un nombre égal d'équivalents d'hydrogène.

Le mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, ainsi que l'acide chromique, attaquent vivement le furfurol, en le convertissant en une matière brune.

Il y a peu de produits qui donnent, par leur contact avec le furfurol, des dérivés susceptibles de s'y rattacher d'une manière simple par leur composition.

L'ammoniaque est, de tous les réactifs, celui qui donne les résultats les plus nets : on sait, en effet, d'après les recherches de M. Fownes, que le furfurol se concrète par son contact avec l'ammoniaque, en donnant une matière cristallisée analogue à l'hydrobenzamide : c'est la *furfuramide*. Cette matière, traitée par une lessive étendue de potasse, éprouve une transformation isomérique remarquable, en produisant la *furfurine* alcaloïde, analogue à la quinine et à la morphine. J'ai préparé ces divers composés et j'ai pu reconnaître, de mon côté, l'exactitude parfaite des résultats importants obtenus par M. Fownes.

En poursuivant l'étude du furfurol, dont j'avais quelques onces à ma disposition, j'ai obtenu, de mon côté, quelques résultats nouveaux, que je vais consigner dans cette Note.

La furfuramide, dissoute dans l'alcool, éprouve de la part de l'acide sulfhydrique une action assez curieuse; il se forme en effet, dans ce contact, un composé qui ne diffère du furfurol qu'en ce que la moitié de son oxygène

se trouve remplacée par du soufre. Si la dissolution alcoolique sur laquelle on opère est étendue, et si le courant du gaz sulfhydrique est très-lent, il se sépare, au bout de quelque temps, une poudre blanche d'apparence cristalline; si la dissolution est concentrée et chaude, et si, de plus, le courant d'acide sulfhydrique est rapide, la matière se sépare avec l'aspect d'une résine. Bien qu'avec un aspect différent, ce qui tient à la différence des conditions physiques dans lesquelles il a pris naissance, ce produit présente néanmoins la même composition. Par des expériences directes, je me suis assuré de l'absence de l'azote dans ce composé; soumis à l'analyse, il m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},594$ de matière présentant un aspect cristallin m'ont donné, par la combustion, 0,200 d'eau et 1,171 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},500$ du même produit m'ont donné 0,164 d'eau et 0,984 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},350$ du même produit m'ont donné 0,718 de sulfate de baryte, soit 0,099 de soufre.

IV. $0^{gr},600$ du produit résinoïde m'ont donné 0,207 d'eau et 1,173 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},426$ du même échantillon m'ont donné 0,874 de sulfate de baryte, soit 0,120 de soufre.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone......	53,78	53,63	»	53,29	»
Hydrogène.....	3,74	3,64	»	3,82	»
Soufre........	»	»	28,28	»	28,17
Oxygène......	»	»	»	»	»

et s'accordent avec la formule

$$C^{10}H^{4}S^{2}O^{2}.$$

En effet, on a :

C^{10}.........	750	53,58
H^4.........	50	3,58
S^2..........	400	28,58
O^2..........	200	14,26
	1400	100,00

En raison de l'analogie de composition que cette substance présente avec le furfurol, je propose de la désigner sous le nom de *thiofurfol.*

Ce produit prend également naissance lorsqu'on fait agir le sulfhydrate d'ammoniaque sur une dissolution de furfurol. La furfurine isomère de la furfuramide ne donne rien de semblable lorsqu'on fait passer pendant longtemps un courant de gaz sulfhydrique dans sa dissolution alcoolique.

L'acide sélénhydrique exerce sur la dissolution alcoolique de la furfuramide une réaction analogue à celle de l'acide sulfhydrique; la liqueur claire se trouble, et il se dépose bientôt une matière résinoïde, facilement altérable, qui m'a donné à l'analyse 38,05 de carbone et 2,31 d'hydrogène. Ce corps serait, d'après cela, l'analogue du thiofurfol; en effet, en remplaçant dans la formule de ce dernier les 2 équivalents de soufre par 2 équivalents de sélénium, on aurait :

C^{10}..........	750,0	37,68
H^4.........	50,0	2,51
Se^2.........	495,3	49,74
O^2.........	200,0	10,07
	1495,3	100,00

Ce serait, par conséquent, le *séléniofurfol.*

Le thiofurfol fond lorsqu'on l'échauffe, en répandant une odeur forte et désagréable; si on le chauffe fortement à l'air, il brûle avec une flamme bleuâtre, un peu fuligineuse, en répandant une forte odeur d'acide sulfureux; par

la distillation, il se décompose entièrement en donnant naissance à une fort belle matière cristallisée qui ne renferme plus de soufre.

Purifié par une ou deux cristallisations dans l'alcool, ce nouveau produit se présente sous la forme de longues aiguilles incolores ou très-faiblement jaunâtres, présentant les beaux jeux de lumière du diamant. Les cristaux sont durs, friables, faciles à réduire en poudre. Insoluble dans l'eau froide, ce produit se dissout en faible quantité dans l'eau bouillante qui l'abandonne en petits cristaux aiguillés par le refroidissement. L'alcool le dissout assez bien, surtout à chaud; l'éther le dissout également. Sa dissolution alcoolique s'altère lentement à l'air en prenant une teinte brune.

L'acide nitrique l'attaque énergiquement et le convertit en acide oxalique.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},209$ d'un premier échantillon m'ont donné 0,100 d'eau et 0,558 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},489$ du même produit m'ont donné 0,231 d'eau et 1,307 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},358$ d'un second échantillon m'ont donné 0,173 d'eau et 0,957 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},470$ d'un troisième échantillon m'ont donné 0,220 d'eau et 1,258 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},470$ du même produit m'ont donné 0,188 d'eau et 1,069 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone...	72,72	72,90	72,87	72,99	72,89
Hydrogène.	5,31	5,24	5,36	5,20	5,23
Oxygène...	21,81	21,86	21,77	21,81	21,88
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

La formule la plus simple qu'on puisse adopter pour représenter la composition de ce produit est $C^{18}H^8O^4$. En effet, on a :

C^{18}.........	1350,0	72,97
H^8..........	100,0	5,40
O^4..........	400,0	21,73
	1850,0	100,00

Si l'on supposait, en effet, l'équivalent moitié moindre, on aurait pour le carbone un nombre d'équivalents impair, ce qui n'est pas possible. Mais il pourrait se faire que la formule précédente ne représentât qu'un sous-multiple de l'équivalent réel ; c'est une question que je n'ai pu décider, n'ayant obtenu ni de combinaison de cette substance avec des corps bien définis, ni des produits de décomposition nets.

La formule du thiofurfol ne saurait donc être $C^{10}H^4O^2S^2$; il faut par conséquent au moins la doubler. Les corps sulfurés résultant de l'action de l'acide sulfhydrique sur les hydramides formés par les aldéhydes doivent donc avoir un équivalent multiple de celui de ces aldéhydes même ; comme malheureusement tous ces produits sont décomposables par la chaleur, il n'est pas possible de démontrer d'une manière directe la vérité de cette assertion.

Quoi qu'il en soit, il résulte des faits observés, tant par M. Fownes que par moi, que le furfurol appartient à la classe de corps dans laquelle viennent se ranger les huiles d'amandes amères et de spiréa. S'il ne m'a pas été jusqu'à présent possible de réaliser la formation de dérivés analogues à ceux que forment d'ordinaire les aldéhydes, cela tient à la facile altération de la molécule du furfurol de la part d'agents un peu énergiques.

RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS DU SILICIUM;

PAR M. ISIDORE PIERRE.

(Lu à l'Académie des Sciences, dans la séance du 3 juillet 1848.)

L'acide silicique est tellement répandu dans la nature, il fait partie d'un si grand nombre de composés disséminés dans presque toutes les couches qui constituent l'écorce solide de notre globe, que tout ce qui se rattache à l'étude de ses propriétés doit nécessairement intéresser le chimiste, le minéralogiste et le géologue.

Aussi avons-nous vu, à différentes époques, les chimistes les plus distingués s'occuper de l'étude des composés du silicium, et en particulier de l'acide silicique.

Cependant, malgré ces nombreux travaux, malgré l'habileté bien reconnue de leurs auteurs, l'histoire chimique des combinaisons du silicium laisse encore beaucoup à désirer.

Il suffit, pour s'en convaincre, de comparer les résultats obtenus par les divers savants qui s'en sont occupés.

On sait que les chimistes ne sont pas encore tombés d'accord sur la formule qu'il convient d'attribuer à l'acide silicique, et, par suite, au chlorure de silicium.

Les uns admettent que l'acide silicique doit être représenté par la formule

$$SiO^3,$$

et ils prennent le nombre 266,82 pour l'équivalent du silicium.

D'autres admettent la formule

$$SiO^2,$$

en prenant Si = 177,88.

Enfin, d'après l'opinion d'autres chimistes, la formule

rationnelle de l'acide silicique doit être Si O, et l'équivalent du silicium Si = 88,94.

Chacune de ces trois formules se présente à nous sous le patronage de chimistes illustres, et cette dernière circonstance est encore de nature à augmenter notre incertitude.

La première de ces formules, admise par le plus grand nombre des minéralogistes, se présente avec l'imposante autorité de MM. Berzelius, Thenard, etc.

La formule

$$Si\,O^2,$$

admise par un certain nombrede chimistes et de minéralogistes allemands, parmi lesquels il faut citer M. Gmelin, aurait, suivant M. Cahours, l'avantage de faire rentrer dans les conditions ordinaires le volume de vapeur qui représente l'équivalent du protosilicate éthylique de M. Ebelmen.

Enfin, la formule

$$Si\,O$$

paraît admise aujourd'hui par le plus grand nombre des chimistes français; elle avait été proposée par M. Dumas il y a déjà longtemps, lorsqu'il publia son beau travail sur les poids spécifiques des vapeurs.

M. Ebelmen, dans son intéressant Mémoire sur les éthers siliciques, s'est rangé à cette dernière opinion, après une discussion savante et approfondie.

Comme, aux yeux d'un certain nombre de chimistes, les faits si curieux de l'éthérification de l'acide silicique ne paraissaient pas avoir résolu complétement la question, je me suis proposé, dans le travail que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie, de rechercher s'il ne serait pas possible d'obtenir, soit par quelques faits de substitution, soit par la production de quelques chlorures doubles analogues aux fluorures doubles que l'on connaît déjà, soit, enfin, par la production de quelques nouveaux composés éthérés ou amidés, des résultats de nature à per-

mettre aux chimistes de fonder leur choix sur des données plus explicites, et surtout plus variées dans leur nature.

Les difficultés que l'on rencontre dans la préparation de la plupart de ces diverses sortes de composés, les longues et dispendieuses manipulations qu'exigent des recherches de ce genre, dans lesquelles le chlorure de silicium est la matière première indispensable; toutes ces circonstances réunies ne m'ont pas permis de varier et de multiplier les opérations autant que je le désirais; mais tout incomplètes, tout imparfaites que sont ces recherches, j'ai pensé qu'elles n'étaient pas tout à fait indignes de fixer un instant l'attention des chimistes.

Mon travail se divisera naturellement en trois parties distinctes, correspondant aux trois ordres de faits que j'ai observés. Le Mémoire que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui ne comprendra que la première partie de ces recherches.

PREMIÈRE PARTIE.

Composés dérivés du chlorure de silicium par substitution.

Lorsqu'on met en contact, à la température ordinaire, le chlorure de silicium et le gaz acide sulfhydrique, ces deux substances ne paraissent pas réagir l'une sur l'autre d'une manière sensible. Mais, si l'on fait passer simultanément, dans un tube de porcelaine préalablement chauffé à une bonne température rouge, de l'acide sulfhydrique parfaitement sec et du chlorure de silicium en vapeur, ces deux corps réagissent l'un sur l'autre; il se produit en abondance de l'acide chlorhydrique qui se dégage avec l'excès de chlorure de silicium et avec la petite quantité d'acide sulfhydrique qui échappe à la décomposition.

Une disposition commode pour faire l'expérience, consiste à faire arriver l'acide sulfhydrique par la tubulure d'une petite cornue de verre contenant dans sa panse le chlorure de silicium.

Il est bon de ne faire arriver le tube adducteur du gaz qu'à fleur du liquide; si on l'y faisait plonger profondément, la quantité de vapeur de chlorure de silicium entraînée par le courant de gaz serait trop considérable, et une partie du chlorure échapperait à la réaction.

La cornue de verre s'engage dans le tube de porcelaine au moyen d'un bouchon de liége bien sec.

A l'autre extrémité du tube de porcelaine, on adapte une allonge qui communique avec un tube en U que l'on a soin d'entretenir à une basse température.

Il se condense bientôt, dans l'allonge et dans le tube en U, un produit liquide, fumant, doué d'une odeur piquante et fétide tout à la fois, et rappelant celles du chlorure de silicium et de l'acide sulfhydrique. Ordinairement ce liquide est rendu laiteux par la présence d'une petite quantité de soufre qu'il tient en suspension.

Abandonnée pendant quelques jours au repos dans un flacon à l'émeri ou dans un tube fermé à la lampe, cette liqueur s'éclaircit et laisse déposer, outre le soufre pulvérulent, des cristaux de soufre assez limpides quelquefois et assez nets de formes, mais qui ne sont jamais bien gros, parce que le chlorure de silicium, qui est ici la matière première indispensable, étant lui-même assez coûteux et assez difficile à obtenir en quantité un peu considérable, la nouvelle substance, qui n'en représente qu'une assez faible partie à cause des pertes, ne peut être obtenue qu'en assez petite quantité à la fois (1).

---

(1) Ces cristaux de soufre ont quelquefois des formes assez nettes pour qu'on puisse y reconnaître facilement des prismes obliques à bases rhombes, sans aucune modification.

Cette cristallisation du soufre par voie humide, dans le même système que par voie sèche, m'a paru être un phénomène assez rare pour mériter une mention particulière. La petite quantité de matière sur laquelle j'opérais à chaque fois ne m'a pas permis d'obtenir des cristaux assez gros pour que j'en pusse mesurer les angles avec quelque exactitude.

Il m'arriva, une fois, d'obtenir, dans la même liqueur, des cristaux sem-

Le tube de porcelaine contient ordinairement une très-petite quantité de silice provenant sans doute de la décomposition d'un peu de chlorure par l'humidité abandonnée par les bouchons. Cette silice est mélangée, vers les extrémités du tube, d'un peu de soufre provenant de la décomposition de l'acide sulfhydrique par la chaleur.

En distillant avec précaution le liquide brut ainsi obtenu, mettant de côté ce qui passe au-dessous de 90 ou 100 degrés (mélange de la nouvelle substance et de chlorure de silicium), et arrêtant l'opération lorsque le résidu, devenu pâteux (1), commence à dégager d'épaisses vapeurs blanches dans l'appareil distillatoire, on obtient un liquide incolore, limpide, fluide comme de l'eau, bouillant au-dessus de 100 degrés et distillable sans résidu. Son poids spécifique, comparé à celui de l'eau pris pour unité, est environ 1,45.

Mise en contact avec l'eau, cette substance se décompose avec dégagement d'acide sulfhydrique, dépôt d'une petite quantité de soufre, et avec formation d'acides chlorhydrique et silicique.

Avec l'acide azotique de concentration moyenne, le dépôt de soufre est beaucoup plus abondant, et le dégagement d'acide sulfhydrique est nul, si la réaction s'opère dans un flacon bouché et que l'on agite pendant quelque temps.

---

blables aux précédents et des octaèdres. Cette singularité m'a d'abord embarrassé; mais je me suis aperçu ensuite que le tube dans lequel j'avais trouvé ces cristaux de formes incompatibles, avait sa pointe cassée.

Cette circonstance, insignifiante en apparence, mérite cependant d'être notée, parce que j'ai reconnu, plus tard, que si l'on abandonne à lui-même, au contact de l'air, un tube effilé, mais non complétement fermé, contenant une petite quantité de ce liquide, on peut obtenir, comme produit de sa décomposition lente sous l'influence de l'humidité de l'air, des cristaux de soufre octaédriques; mais ces derniers ne sont jamais bien limpides, et l'on reconnaît que ce ne sont pas des octaèdres simples, mais des groupements octaédriques en trémies emboîtées.

(1) Je reviendrai tout à l'heure sur ce résidu.

Quelques essais préliminaires m'ayant appris que la substance ne contenait pas d'hydrogène, j'ai dû la considérer comme formée exclusivement de chlore, de soufre et de silicium.

Dosage du chlore. — Pour doser le chlore, on introduisait dans un petit tube en verre mince une quantité de matière que l'on déterminait facilement en pesant le tube avant et après l'introduction de la matière.

Ce tube était introduit avec précaution dans un flacon à l'émeri contenant de l'acide azotique pur étendu d'environ deux fois son volume d'eau distillée, puis on bouchait le flacon. Quelques secousses un peu brusques suffisaient pour casser le tube; on refroidissait le flacon et l'on agitait pendant quelques secondes pour faciliter la réaction et la dissolution des gaz.

Ordinairement, loin d'y avoir excès de pression intérieure, il y avait raréfaction lorsqu'on voulait déboucher le flacon. Après avoir lavé le bouchon et le col du flacon, et fait retomber l'eau de lavage dans ce dernier, on précipitait le chlore au moyen d'une dissolution d'azotate d'argent titrée au poids.

I. $0^{gr},411$ de matière ont exigé 0,823 d'argent pour en précipiter tout le chlore, ce qui correspond à 0,2704 de chlore ou 65,79 pour 100.

II. $0^{gr},301$ de la même substance, recueillie à la fin de la distillation, ont exigé, pour la complète précipitation du chlore, 0,6027 d'argent, équivalant à 0,19809 de chlore, ou 65,81 pour 100.

III. $0^{gr},534$ de matière provenant d'une autre préparation ont demandé 1,056958 d'argent, ce qui représente 0,34725 de chlore ou 65,03 pour 100.

Dosage du soufre. — Le dosage du soufre par l'acide azotique fumant ou par l'eau régale m'a donné des résultats si peu satisfaisants, que j'ai dû renoncer à l'emploi de ces agents d'oxydation du soufre.

Des divers procédés que j'ai successivement essayés, celui qui m'a offert le plus de garanties est le suivant, que je crois le plus applicable à l'analyse des substances sulfurées liquides ou gazeuses difficilement oxydables (1). La matière, contenue dans un petit tube, est introduite dans un tube à analyse organique avec un mélange de chlorate de potasse et de chaux potassée, après qu'on s'est assuré, bien entendu, que chacune de ces substances, et surtout la dernière, est parfaitement exempte d'acide sulfurique.

Voici comment je disposais l'opération: J'introduisais d'abord au fond du tube (fermé à l'un de ses bouts), 5 ou 6 centimètres d'un mélange d'environ $\frac{3}{4}$ de chaux potassée et de $\frac{1}{4}$ de chlorate de potasse; puis, après avoir introduit la matière à analyser, je versais par-dessus une colonne d'environ 20 centimètres d'un mélange de $\frac{9}{10}$ de chaux potassée et de $\frac{1}{10}$ de chlorate; le reste du tube était rempli de chaux potassée.

Un tube à boules contenant une dissolution de chlore est adapté comme témoin à l'extrémité ouverte du tube à analyse organique, pour recueillir et transformer en acide sulfurique l'acide sulfureux qui pourrait se dégager.

Je dois dire ici que je n'ai jamais trouvé, dans ce tube témoin, de l'acide sulfurique en quantité appréciable.

La combustion est conduite, du reste, comme s'il s'agissait d'une matière organique.

IV. $0^{gr},489$ de matière ont été traités de cette manière : on a dissous dans l'acide chlorhydrique pur et étendu la matière solide restée dans le tube, puis on a précipité l'acide sulfurique par le chlorure de barium; on a pu recueillir ainsi 0,53175 de sulfate de baryte représentant 0,07339 de soufre, ou 15,01 pour 100.

V. $0^{gr},537$ de matière provenant d'une autre opération ont

(1) Chacun imaginera facilement les petites modifications à introduire dans les manipulations, lorsque la substance qu'on veut analyser est à l'état solide.



donné 0,5915 de sulfate de baryte équivalant à 0,081624 de soufre, ou 15,20 pour 100.

Dosage du silicium. — Le silicium a été dosé à l'état d'acide silicique.

La matière était introduite comme pour un dosage de chlore dans un flacon à l'émeri; seulement ce flacon, au lieu d'acide azotique étendu, contenait de l'acide azotique pur et fumant.

Lorsque, par plusieurs vives secousses, le tube contenant la matière avait été brisé, on agitait, à plusieurs reprises, à d'assez longs intervalles, en évitant de déboucher le flacon pour détruire les dernières traces de gaz qui, en s'échappant du flacon, auraient pu occasionner une perte de substance quand on l'aurait débouché.

Le lendemain on transvasait la liqueur dans un matras à col un peu étroit, auquel on adaptait extérieurement, au moyen d'un bouchon, un tube en forme d'allonge courbe dont l'autre extrémité plongeait de quelques millimètres dans l'eau, pour faciliter la condensation des matières volatilisées.

On faisait bouillir pendant plusieurs heures, en ajoutant de temps en temps un peu d'acide chlorhydrique pur et concentré. La presque totalité de l'acide silicique se sépara en flocons dans la liqueur. On étendit d'eau, on filtra et on lava à l'eau froide. Les eaux de lavage, réunies au liquide dans lequel avait plongé le tube de dégagement, furent évaporées à une douce chaleur jusqu'à siccité; elles ne donnèrent pour résidu qu'une très-minime quantité d'acide silicique que l'on réunit à l'autre partie.

Après avoir calciné et pesé le tout, on l'a traité par une dissolution de potasse caustique pour séparer l'acide silicique des fragments de verre provenant du petit tube que l'on avait brisé; la différence de poids donna la quantité de silice.

Un essai préalable, fait sur du chlorure de silicium,

m'avait indiqué que l'on pouvait compter jusqu'à un certain point sur l'exactitude de ce procédé d'analyse.

VI. $0^{gr},4285$ de matière ont fourni ainsi 0,1775 d'acide silicique, ou 19,54 pour 100 de silicium.

En réunissant sous forme de tableau les résultats de ces diverses analyses, voici ce que nous trouvons :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Chlore.....	65,79	65,81	65,03	»	»	»
Soufre.....	»	»	»	15,01	15,20	»
Silicium...	»	»	»	»	»	19,54

c'est-à-dire que la moyenne des diverses analyses précédentes donne pour la composition de cette substance :

Chlore.............	65,51
Soufre..............	15,10
Silicium............	19,54

Si nous admettons provisoirement que l'équivalent du silicium soit Si = 266,82, c'est-à-dire celui qui correspond à la formule

$$SiO^3$$

pour l'acide silicique, et à la formule

$$SiCl^3$$

pour le chlorure de silicium, les résultats précédents seront représentés avec beaucoup d'exactitude par la formule

$$SiSCl^2,$$

qui exigerait :

Chlore..............	65,47
Soufre..............	14,83
Silicium............	19,70

La formation de ce composé, auquel je propose de donner le nom de *chlorosulfure de silicium*, s'explique au moyen d'une réaction extrêmement simple,

$$SiCl^3 + HS = SiSCl^2 + HCl,$$

c'est-à-dire que l'on est porté à considérer le chlorosulfure de silicium comme du chlorure de silicium, dans lequel 1 équivalent de chlore serait remplacé par 1 équivalent de soufre.

En adoptant la formule

$$SiO^2,$$

le nouveau composé serait exprimé par la formule

$$Si^3S^2Cl^4,$$

et la réaction qui lui donne naissance, par l'équation

$$3SiCl^2 + 2HS = Si^3S^2Cl^4 + 2HCl.$$

Enfin, si l'on adopte la formule

$$SiO,$$

le chlorosulfure de silicium devra être représenté par

$$Si^3SCl^2,$$

et l'équation qui exprime la réaction, par

$$3SiCl + HS = Si^3SCl^2 + HCl.$$

Les deux dernières hypothèses nous conduisent à exprimer le nouveau composé par une formule beaucoup plus compliquée que celle à laquelle nous sommes naturellement conduits par l'hypothèse Si = 266,82. Cette complication semble faire naître l'idée de mélange que paraissent exclure et l'ensemble des propriétés du chlorosulfure, et la concordance des résultats obtenus par l'analyse d'échantillons provenant d'opérations différentes.

J'ai pensé que la détermination du poids spécifique de la vapeur de ce composé pourrait nous donner quelque renseignement utile sur sa constitution.

Une première détermination, faite sur une quantité insuffisante de matière, bien que ce fût sur la totalité de ce qui me restait alors, m'avait donné 4,78.

Deux nouvelles déterminations, faites sur un produit provenant d'une autre opération, m'ont donné successivement, la premièee 5,24 à 161 degrés, la seconde 5,32 à 154°,5.

La densité calculée d'après la formule

$$SiSCl^2 = 3 \text{ volumes}$$

conduit au nombre 5,03.

En admettant que la condensation s'opère en 2 volumes, on devrait trouver 7,545; et, en admettant 4 volumes, on devrait avoir 3,77.

Le choix n'est pas douteux, et nous sommes conduits à admettre que le chlorosulfure de silicium présente le même mode de condensation que le chlorure $SiCl^3$.

La question qui se présentait alors tout naturellement était la suivante :

Peut-on considérer le chlorure du silicium comme un type moléculaire primitif, susceptible de donner, par des substitutions successives, les composés

$SiCl^3$;
$SiSCl^2$;
SiS^2Cl;
SiS^3.

Nous connaissons actuellement les deux premiers et le dernier terme de cette série de composés, et il ne resterait plus à découvrir, pour la compléter, que le terme SiS^2Cl.

Pour l'obtenir, j'ai fait passer très-lentement, dans un tube de porcelaine fortement chauffé, du chlorosulfure $SiSCl^2$ en vapeur et un excès de gaz acide sulfhydrique; j'ai obtenu ainsi une très-minime quantité 0^{gr},3185 d'un liquide, dans lequel l'analyse a trouvé 52,84 pour 100 de chlore.

Une nouvelle opération, conduite de la même manière, donna 0^{gr},611 d'un liquide contenant 54,39 pour 100 de chlore.

Enfin, une dernière tentative ayant été faite sur une plus grande échelle, pour obtenir le composé SiS^2Cl qui n'aurait dû contenir que 39,87 pour 100 de chlore, j'ai distillé plusieurs fois de suite une partie du produit jusqu'à ce qu'il ne restât plus de résidu dans la cornue, en évitant, à chaque distillation, de pousser l'opération plus loin que le commencement de l'apparition des vapeurs blanches dans la cornue; le produit liquide résultant de toutes

ces manipulations a donné à l'analyse 65,14 pour 100 de chlore.

J'étais donc retombé sur le chlorosulfure $SiSCl^2$. Mais qu'était-ce donc alors que ce liquide contenant de 53 à 54 pour 100 de chlore?

La petite quantité de matière que j'ai obtenue dans chaque opération ne m'a pas permis d'en faire une analyse complète, à cause de l'obligation dans laquelle je me trouvais de faire des prises d'essai distinctes pour effectuer le dosage de chacun des éléments.

Si nous nous bornions à chercher quelle est la formule possible satisfaisant aux conditions qui résultent des données analytiques précédentes, nous trouverions que la formule

$$Si\,S^{\frac{3}{2}}\,Cl^{\frac{3}{2}},$$

ou, en doublant,

$$Si^2\,S^3\,Cl^3,$$

donnerait 53,52 pour 100 de chlore.

Mais si nous nous rappelons que cette matière n'a pas été, et ne pouvait être purifiée par distillation, il peut bien arriver, il doit même nécessairement arriver qu'elle tienne en dissolution une plus ou moins grande quantité de l'acide chlorhydrique qui se forme en même temps qu'elle pendant la réaction; si l'on admettait que le composé SiS^2Cl se fût réellement formé, et qu'il eût absorbé tout l'acide chlorhydrique produit pendant la transformation du chlorosulfure $SiCl^2S$ en SiS^2Cl sous l'influence de l'acide sulfhydrique, le liquide dont il s'agit devrait être représenté par

$$SiS^2Cl + ClH.$$

Il est assez remarquable de trouver que cette formule donnerait 53,99 pour 100 de chlore.

D'un autre côté, si nous nous rappelons que, par simple distillation, ce liquide se décompose en donnant du chlorosulfure $SiSCl^2$, et en laissant un résidu solide qui jouit des



propriétés que M. Berzelius assigne au sulfure de silicium, nous serons conduits encore à envisager d'une autre manière la constitution possible de cette substance. Ne serait-elle pas un mélange de chlorosulfure et de sulfure de silicium tenu en dissolution dans la première de ces deux substances?

La formule

$$2\,Si^2S^3Cl^3 = 3\,Si\,S\,Cl^2 + Si\,S^3$$

rendrait compte du genre de décomposition que la distillation fait éprouver à cette substance.

Mais, hypothèse pour hypothèse, on pourrait encore admettre que la matière liquide, qui contient de 53 à 54 pour 100 de chlore, si on la suppose représentée par $Si^2S^3Cl^3$, est un mélange des deux composés

$$Si\,S\,Cl^2 \quad \text{et} \quad Si\,S^2Cl.$$

En effet, on a

$$Si\,S\,Cl^2 + Si\,S^2Cl = Si^2S^3Cl^3.$$

Il suffirait, pour expliquer le résultat final de la distillation, d'admettre que $Si\,S^2Cl$ se décompose, sous l'influence de la chaleur, en chlorosulfure et en sulfure, comme l'indiquerait l'équation

$$2\,Si\,S^2Cl = Si\,S\,Cl^2 + Si\,S^3.$$

Mais comme, jusqu'à présent, aucune analyse complète ne permet de choisir entre ces différentes manières de voir, tout ce que nous pouvons conclure de quelques faits qui viennent d'être exposés, c'est que le chlorosulfure $Si\,S\,Cl^2$, soumis à l'action simultanée de la chaleur et du gaz acide sulfhydrique, peut encore perdre du chlore et gagner du soufre, et que le produit qui résulte de cette réaction, soumis à la distillation, se décompose en chlorosulfure $Si\,S\,Cl^2$ et en une matière solide qui paraît contenir du sulfure de silicium, et sur laquelle nous reviendrons dans un instant.

Peut-être qu'en variant les conditions de l'opération, et surtout en opérant sur de très-grandes quantités de ma-

tière, il sera possible d'arriver à des résultats plus précis que ceux qu'il m'a été donné d'observer.

J'ai fait quelques tentatives pour résoudre d'une manière détournée cette importante question que je n'avais pu résoudre directement.

Lorsqu'on traite par l'alcool absolu ou par l'esprit-de-bois anhydre, la substance liquide que je viens de considérer comme un mélange, la température s'élève beaucoup et la liqueur se trouble. Si, lorsque la réaction paraît terminée, on ajoute de l'eau, il se sépare une matière éthérée que l'on peut obtenir parfaitement neutre.

Celle qu'on obtient avec l'esprit-de-bois est douée d'une insupportable odeur d'oignons très-tenace, et l'élévation de sa température d'ébullition, qui dépasse 100 degrés, ne permet pas de confondre cette substance avec le monosulfure de méthyle (éther sulfhydrique de l'esprit-de-bois).

Cette matière éthérée, incolore, traitée par l'acide azotique de concentration moyenne, donne lieu à une réaction très-vive, accompagnée d'un violent dégagement de vapeurs rutilantes, et dans le résidu l'on trouve de l'acide sulfurique; enfin cette substance, dans son état de plus parfaite neutralité, après des lavages réitérés à l'eau distillée, brunit l'azotate d'argent.

Le produit que j'ai obtenu avec l'alcool avait l'odeur du bisulfure d'éthyle dont je possédais alors une petite quantité qui a pu me servir de terme de comparaison; du reste, cette odeur est tellement forte, qu'il est impossible, avec un peu d'habitude, de la confondre avec celle du monosulfure d'éthyle (éther sulfhydrique de l'alcool).

Sa température d'ébullition, que je n'ai pu déterminer exactement à cause de la petite quantité de matière que je possédais, surpassait de beaucoup celle de l'eau bouillante, et la distillation était accompagnée de vapeurs blanchâtres.

Cette substance éthérée se comportait, avec l'acide azotique et l'azotate d'argent, comme celle qui s'était produite avec l'esprit-de-bois.

Du reste, la petite quantité que j'ai obtenue de chacun de ces produits, ce qu'il en a fallu sacrifier pour en étudier les caractères généraux, toutes ces circonstances réunies ne m'ont pas permis de soumettre ces deux substances à une purification dont la vérification était nécessaire avant d'en faire une analyse en règle.

D'après l'ensemble de ces caractères, on doit être tout naturellement porté à croire qu'il s'était produit dans ces réactions du bisulfure d'éthyle et du bisulfure de méthyle.

Pour se rendre exactement compte de la formation de ces substances, il faudrait connaître la nature de tous les produits qui prennent naissance en même temps qu'elles dans la réaction; mais, pour y parvenir, il faudrait opérer sur une plus grande échelle, et je me suis vu, à regret, forcé d'ajourner cet examen, faute de matière première.

Examen du corps solide que l'on obtient comme résidu de la distillation des produits chlorosulfurés bruts.

J'ai dit, à plusieurs reprises, que lorsqu'on distille du chlorosulfure liquide brut, il y a, dans la cornue, un dépôt blanc-grisâtre plus ou moins abondant. Ce dépôt ne paraît pas sensiblement volatil à la température à laquelle distille le soufre dont il est ordinairement souillé. Lorsque ce dépôt a été maintenu pendant quelque temps à une température de 280 à 300 degrés dans la cornue, il ne retient plus que des traces à peine sensibles de chlore, et l'on pourrait le prendre, au premier aspect, pour un mélange de soufre et de silice; mais vient-on à le mettre en contact avec de l'eau, il se produit à l'instant une réaction des plus énergiques : la température s'élève considérablement; il se dégage de l'acide sulfhydrique en très-grande abondance, et l'on trouve pour résidu de l'acide silicique et le soufre qui était préalablement en mélange avec la matière.

Il se dépose souvent, surtout dans les opérations qui ont

pour objet les produits les plus sulfurés, une matière solide dans l'allonge et dans le tube condenseur.

Cette matière solide, d'un blanc grisâtre, fumant à l'air, donne, lorsqu'on la chauffe à 150 ou 200 degrés, du chlorosulfure $Si\,S\,Cl^2$, et perd la propriété de fumer à l'air, en laissant pour résidu un corps solide jouissant des mêmes propriétés que celui dont il a été question tout à l'heure.

Il me paraît impossible de ne pas reconnaître, dans ce résidu fixe, le sulfure de silicium, qui, à ma connaissance du moins, n'avait encore été obtenu jusqu'à ce jour que par la combinaison directe de ses deux éléments.

Si l'on chauffe avec précaution, dans un courant d'azote, ce mélange de soufre et de sulfure de silicium, on parvient à obtenir ce dernier presque chimiquement pur.

Résumant donc l'exposé des faits contenus dans ce travail, nous pouvons dire que :

1°. Par l'action de l'acide sulfhydrique, à une température élevée on peut enlever au chlorure de silicium la totalité de son chlore, et la remplacer par une quantité équivalente de soufre, en passant par une série de composés intermédiaires contenant du silicium, du chlore et du soufre.

2°. Le premier de ces composés intermédiaires, le corps $Si\,S\,Cl^2$, est facile à isoler à cause de sa grande stabilité.

3°. Le sulfure de silicium peut également être obtenu débarrassé de matières étrangères.

4°. L'existence du composé $Si\,S^2\,Cl$ est rendue très-probable par certaines réactions que nous avons signalées entre l'alcool ou l'esprit-de-bois et les produits chlorosulfurés intermédiaires.

Il ne sera peut-être pas sans intérêt, en terminant, de réunir dans un tableau comparatif les expressions par lesquelles seraient représentés ces divers composés, dans chacune des trois manières d'envisager la constitution moléculaire du chlorure de silicium :

	Si = 266,82.	Si = 177,88.	Si = 88,94.
Chlorure de silicium...	$SiCl^3$;	$SiCl^2$;	$SiCl$;
Chlorosulfure	$SiSCl^2$;	$Si^3S^2Cl^4$;	Si^3SCl^2;
Chlorobisulfure.......	SiS^2Cl?	$Si^3S^4Cl^2$?	Si^3S^2Cl?
Sulfure.............	SiS^3.	SiS^2.	SiS.

Si la régularité et la simplicité méritent d'être prises en considération dans la question qui nous occupe, nul doute que nos préférences doivent être pour la première série, pour l'équivalent Si = 266,82.

Nous devons convenir cependant, d'après les remarques judicieuses de M. Dumas et de M. A. Laurent, qu'en admettant l'existence de plusieurs modifications de l'acide silicique, modifications auxquelles correspondraient des capacités de saturation différentes, on aplanirait les difficultés qui peuvent s'élever contre l'opinion des chimistes qui admettent pour l'acide silicique la formule SiO.

J'ai déjà rassemblé quelques faits qui paraissent militer en faveur de l'existence de ces modifications de l'acide silicique; mais ces faits sont encore trop peu nombreux, et quelques-unes des expériences demandent à être répétées et variées plus que je n'ai pu le faire jusqu'à ce jour. J'espère y revenir bientôt dans la suite de ces recherches dont le Mémoire qui précède n'est que la première partie.

SUR LES ALCALOIDES CHLORÉS ET BROMÉS;

PAR M. AUG. LAURENT.

Les chimistes ont étudié avec beaucoup de soin l'action que le chlore et le brome exercent sur les carbures d'hydrogène, les acides, les éthers et divers corps neutres. On ignorait encore si le chlore se comporterait avec les alcaloïdes comme avec les corps précédents, lorsque j'engageai M. Hofmann à faire réagir le chlore et le brome sur le chlorhydrate et le bromhydrate d'aniline, afin de voir si l'on n'obtiendrait pas des anilines chlorées et bromées encore capables de saturer

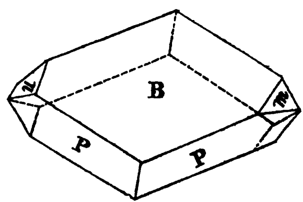
les acides. M. Hofmann ne put obtenir par ce procédé que de l'aniline trichlorée et tribromée qui ne sont plus basiques; et ce fut, comme on le sait, en traitant par la potasse l'isatine chlorée, bromée, bichlorée et bibromée, qu'il parvint à préparer les anilines correspondantes douées de propriétés basiques.

Néanmoins, espérant que le procédé que j'avais proposé pour l'aniline pourrait réussir avec d'autres alcaloïdes, j'ai porté mon attention sur la cinchonine, la strychnine et la brucine; c'est le résultat de mes recherches sur ces trois corps que je vais exposer dans ce Mémoire.

CINCHONINE.

Bichlorhydrate de cinchonine.

Pour préparer ce sel, j'ai versé un léger excès d'acide chlorhydrique sur de la cinchonine, et j'ai fait dissoudre le sel dans un mélange d'eau et d'alcool. Cette dissolution, abandonnée dans un flacon ouvert, à une évaporation très-lente, a laissé déposer de beaux cristaux, très-nets, sous la forme de tables droites à base rhombe, ayant les angles aigus tronqués.



PP = 101°;
B*m* = 137 à 138°.

Ce sel, qui est très-soluble dans l'eau, l'est un peu moins dans l'alcool. Il rougit la teinture de tournesol.

Soumis à l'analyse, il a donné :

I. 0gr,300 de matière ont donné 0,682 d'acide carbonique et 0,180 d'eau.

II. 0gr,345 de matière traités par la chaux ont fourni 0,270 de chlorure d'argent ou 19,36 de chlore sur 100 parties.

On doit avoir, d'après le calcul suivant (1) :

		Calculé.	Trouvé.
C^{19}.......	228	62,14	62,00
H^{24}......	24	6,52	6,66
N^2.......	28	7,63	»
Cl^2.......	71	19,3	19,36
O........	16	4,36	
	367	100,00	

Depuis la publication de mes analyses de la quinine, de la cinchonine et de la morphine, plusieurs chimistes ont mis en doute l'exactitude des formules que j'ai attribuées à ces bases, et, pour cela, ils se sont appuyés sur les analyses des sels qu'elles forment avec les acides sulfocyanhydrique, ferrocyanhydrique et phosphorique.

Il eût, certes, été difficile de choisir des combinaisons aussi peu convenables pour lever la difficulté. J'ai opéré sur de la quinine, de la cinchonine et de la morphine très-pures et sur leur chlorhydrate, et pour déterminer leur poids atomique, j'ai analysé les sels platiniques. Au reste, les analyses des phosphates, des sulfo- et des ferrocyanhydrates s'accordent tout aussi bien avec mes formules que celles que l'on a proposées.

Cinchonine bichlorée.

Pour préparer ce composé, on fait passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée et chaude de bichlorhydrate de cinchonine. Au bout de quelque temps, il se dépose une poudre cristalline et pesante ; pour qu'elle n'obstrue pas le tube de dégagement, celui-ci doit être assez large. La liqueur refroidie, on décante l'eau mère et l'on fait dissoudre le dépôt dans l'eau bouillante ; par le refroidissement, il se dépose des cristaux de bichlorhydrate de cinchonine bichlorée Pour retirer la base de ce sel, on le fait dissoudre dans l'eau bouillante, puis on y verse de l'ammo-

(1) H = 1, O = 16, C = 12, N = 14, eau et oxydes = R^2O.

niaque; il se forme un dépôt léger et floconneux. On le jette sur un filtre, et après l'avoir lavé on le fait dissoudre dans l'alcool bouillant; par le refroidissement, la cinchonine bichlorée cristallise en aiguilles microscopiques.

$0^{gr},300$ de cinchonine bichlorée séchée à 100 degrés ont donné, par la chaux et le nitrate d'argent, 0,223 de chlorure d'argent.

		Calculé.	Trouvé.
C^{19}.........	228	»	»
H^{20}.........	20	»	»
Cl^2.........	71	19,5	18,9
O	16		
N^2.........	28		
	363		

Cette formule représente la composition de la cinchonine, dont 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par 2 atomes de chlore.

La cinchonine bichlorée, distillée sur de la potasse, laisse dégager une huile qui se combine avec les acides, possède l'odeur de la quinoléine, et ne renferme pas de chlore.

Nitrate de cinchonine bichlorée.

Ce sel est peu soluble dans l'eau. Il y cristallise en petits tétraèdres allongés formés de quatre triangles scalènes égaux, et dont deux arêtes opposées sont tronquées.

Bichlorhydrate de cinchonine bichlorée.

Nous avons vu plus haut que ce sel se prépare en faisant passer un courant de chlore dans le bichlorhydrate de cinchonine. Il est peu soluble dans l'eau; il faut environ cinquante fois son poids d'alcool pour le dissoudre. Il est isomorphe avec le bichlorhydrate de cinchonine.

$$PP = 106^\circ;$$
$$Bm = 136^\circ 30' \text{ à } 137^\circ 30'.$$

Soumis à l'analyse, il a donné sur

I. 0^{gr},300 de matière, 0,570 d'acide carbonique et 0,140 d'eau.

II. 1^{gr},000 ont donné par le nitrate d'argent 0,665 de chlorure.

D'où l'on tire :

		Calculé.	Trouvé.
C^{19}..........	228	52,25	51,81
H^{22}..........	22	5,05	5,18
Cl^{2}..........	71	16,28	16,40
N^{2}..........	28		
O..........	16		
	436		

Bichloroplatinate de cinchonine bichlorée.

Du bichlorure de platine versé dans une dissolution de bichlorhydrate de cinchonine bichlorée forme une poudre jaune pâle.

0^{gr},500 séchés à 100 degrés éprouvent vers 180 degrés une perte de 0,012 et laissent par la calcination 0,125 de platine.

La formule

$$C^{19}H^{20}Cl^{2}N^{2}O + H^{2}Ce^{2} + Ce^{4}Pt^{2} + H^{2}O$$

donne :

		Calculé.	Trouvé.
$C^{19}H^{20}Cl^{2}N^{2}O$....	363	»	»
$H^{2}Cl^{6}$...........	215	»	»
Pt^{2}.............	197	24,84	25,00
$H^{2}O$............	18	2,27	2,40
	793		

Le bichloroplatinate de cinchonine possède une composition semblable, et ne perd son atome d'eau que vers 180 degrés.

Bibromhydrate de cinchonine bichlorée.

Ce sel se prépare en traitant la cinchonine bichlorée par l'acide bromhydrique. Il est peu soluble et cristallise en aiguilles lamelleuses brillantes, dont la forme, au premier aspect, paraît être différente de celle du chlorhydrate; mais les angles sont sensiblement les mêmes. Les facettes *m*, *m* ont pris beaucoup d'accroissement, de sorte que la table rhomboïdale se transforme en un long prisme à six pans terminé par les faces P, P :

$$PP = 104°;$$
$$Bm = 137°.$$

Il est donc isomorphe avec le chlorhydrate de cinchonine et celui de cinchonine bichlorée.

$0^{gr},400$ de matière ont donné par le nitrate d'argent 0,284 de bromure.

Ce qui s'accorde avec la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.
$C^{19}H^{20}Cl^2N^2O$....	363	»	»
H^2..............	2	»	»
Br^2............	160	30,4	30,2
	525		

Cinchonine bromée.

Pour préparer ce composé, on verse du brome sur du bichlorhydrate de cinchonine humide. Au bout de quelques minutes on lave le produit avec un peu d'alcool pour enlever l'excès de brome; le résidu est un mélange de bibromhydrate ou de bichlorhydrate de cinchonine bromée et de cinchonine $\frac{3}{2}$ bromée. Le sel de la première base est assez soluble dans l'alcool bouillant, tandis que le second y est presque insoluble. On traite donc le résidu par un peu d'alcool bouillant et l'on décante la dissolution. On verse ensuite de l'ammoniaque dans celle-ci, et on la porte à l'ébullition

pour chasser une partie de l'alcool. Par le refroidissement, il se dépose des lamelles de cinchonine bromée. On les purifie par une seconde cristallisation.

$0^{gr},250$ de matière ont donné 0,544 d'acide carbonique et 0,126 d'eau.

Ce qui fait, en centièmes :

		Calculé.	Trouvé.
C^{19}	228	61,1	59,3
H^{21}	21	5,6	5,6
Br	80		
N^2	28		
O	16		
	373		

Bichlorhydrate de cinchonine bromée.

Il se prépare en traitant la cinchonine bromée par l'acide chlorhydrique. Il possède la même forme que les bichlorhydrates précédents.

$0^{gr},200$ de matière ont donné par le nitrate d'argent 0,125 de chlorure.

On doit avoir, d'après la formule :

		Calculé.	Trouvé.
$C^{19}H^{21}BrN^2O$....	373	»	»
H^2.............	2	»	»
Cl^2.............	71	15,9	15,4
	446		

Bichloroplatinate de cinchonine bromée.

C'est une poudre jaune pâle.

$0^{gr},200$ de matière desséchés à 50 degrés ont donné par la calcination 0,0485 de platine.

On a, d'après la formule :

		Calculé.	Trouvé.
$C^{19}H^{21}BrN^{2}O$	373	»	»
$H^{2}Cl^{6}$	215	»	»
Pt^{2}	197	24,5	24,2
$H^{2}O$	18		
	803		

Cinchonine $\frac{3}{2}$ bromée.

On a vu plus haut qu'en traitant le bichlorhydrate de cinchonine par le brome, il se forme un mélange de bibromhydrate ou bichlorhydrate de cinchonine bromée et de cinchonine $\frac{3}{2}$ bromée. Après avoir enlevé le premier par l'alcool bouillant, on verse de l'eau sur le résidu pulvérulent; on porte celle-ci à l'ébullition, puis on y verse de l'ammoniaque; il se forme immédiatement un précipité blanc volumineux. Ce précipité, filtré, lavé, desséché, puis repris par l'alcool bouillant, se dissout et cristallise par le refroidissement en aiguilles très-fines. La cinchonine $\frac{3}{2}$ bromée possède une saveur amère très-faible. Sa dissolution alcoolique bleuit la teinture de tournesol. Soumise à l'action de la chaleur, elle entre en fusion, puis noircit subitement en se boursoufflant considérablement.

0^{gr},300 de matière ont donné 0,610 d'acide carbonique, 0,140 d'eau et 0,200 de bromure d'argent.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^{38}	456	55,3	55,45
H^{41}	41	5,0	5,18
Br^{3}	240	29,1	28,30
N^{4}	56		
O^{2}	32		
	825		

Cette formule, divisée en deux, représente la composition de la cinchonine dont $\frac{3}{2}$ d'atome d'hydrogène sont remplacés par $\frac{3}{2}$ d'atome de brome.

Là cinchonine $\frac{3}{2}$ bromée est-elle un mélange de cinchonine bromée et de cinchonine bibromée, ou bien est-elle une combinaison unique? Les faits sont en faveur de cette dernière opinion. D'abord, la différence qui existe entre la solubilité du bibromhydrate de cinchonine bromée et celle du bibromhydrate de cinchonine $\frac{3}{2}$ bromée est trop grande pour que l'on puisse supposer que l'alcool bouillant laisse dans le résidu de la cinchonine bromée. D'un autre côté, l'on va voir que la cinchonine $\frac{3}{2}$ bromée forme avec les acides des sels qui ne se dédoublent pas en cinchonine bromée et en cinchonine bibromée.

Bichlorhydrate de cinchonine $\frac{3}{2}$ bromée.

Pour préparer ce sel, on dissout la cinchonine $\frac{3}{2}$ bromée dans de l'alcool bouillant, puis on y verse un excès d'acide chlorhydrique; par le refroidissement, il se dépose des tables rhombes semblables à celles des chlorhydrates précédents :

PP = 107 à 108°.

0^{gr},450 de matière ont donné par le nitrate d'argent 0,264 de chlorure.

La formule suivante exige :

		Calculé.	Trouvé.
$C^{19}H^{\frac{41}{2}}B^{\frac{3}{2}}N^2O$	412,5	»	»
H^2..............	2,0	»	»
Cl^2..............	71,0	14,6	14,5
	485,5		

Bichloroplatinate de cinchonine $\frac{3}{2}$ bromée.

En versant du bichlorure platinique dans une dissolution aqueuse de bichlorhydrate de cinchonine $\frac{3}{2}$ bromée, il se forme un précipité jaune très-pâle.

0^{gr},300 de matière desséchés à 100 degrés, puis calcinés, ont laissé 0,069 de platine.

		Calculé.	Trouvé.
$C^{19}H^{\frac{41}{2}}Br^{\frac{3}{2}}N^2O$.....	412,5	»	»
H^2Cl^6	215,0	»	»
Pt^2..............	197,0	23,4	23,0
H^2O.............	18,0		
	842,5		

Bichlorobromhydrate de cinchonine $\frac{3}{2}$ bromée.

Pour préparer ce sel, on verse du brome sur du chlorhydrate de cinchonine. On fait bouillir le produit avec de l'alcool pour dissoudre le sel de cinchonine bromée. Sur le sel restant, on verse de nouveau de l'alcool que l'on porte à l'ébullition, puis on y ajoute de l'ammoniaque. Le résidu se dissout immédiatement. On verse alors un léger excès d'acide chlorhydrique dans la dissolution et on laisse refroidir. Il se dépose de petites tables rhomboïdales qui ont la forme des chlorhydrates et des bromhydrates précédents :

$$PP = 107 \text{ à } 108^o.$$

Ce nouveau sel est très-peu soluble dans l'alcool bouillant et assez dans l'eau.

I. $0^{gr},300$ de matière ont donné 0,480 d'acide carbonique et 0,121 d'eau.

II. $1^{gr},000$ de matière traités par le nitrate d'argent ont donné un précipité qui pesait 0,623.

Ce précipité, fondu avec de la potasse, a laissé $0^{gr},418$ d'argent métallique.

Ces résultats conduisent à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^{38}...........	456	43,00	43,6
H^{45}...........	45	4,25	4,47
Br^5.........	400		
Cl^2.........	71		
N^4..........	56		
O^2.........	32		
	1060		

Cl B Ag......	223,5	62,5	62,3
Ag......	108	40,8	41,8

$\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{Br} H^2 + C^{19} H^{\frac{41}{2}} B^{\frac{3}{2}} N^2 O.$

Le nitrate de cinchonine $\frac{3}{2}$ bromée cristallise en aiguilles éclatantes, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

La cinchonine et ses dérivés donnent avec les acides chlorhydrique et bromhydrique des sels isomorphes. Voici les angles de ces sels :

	PP.	Bm.
$H^2 Cl^2$ + Ci........	101	137 à 138°
$H^2 \genfrac{}{}{0pt}{}{B}{Cl}$ + Ci $\frac{3}{2}$ bromée.	107 à 108°	
$H^2 Cl^2$ + idem......	107 à 108°	
$H^2 Cl^2$ + Ci bromée..	107 à 103°	
$H^2 Cl^2$ + Ci bichlorée.	106°	137 à 138°
$H^2 Br^2$ + idem......	104°	137°
$H^2 Cl^2$ + Ci bromée..	Même forme.	

STRYCHNINE.

Strychnine bromée.

Une dissolution concentrée de chlorhydrate de strychnine traitée par le brome donne deux produits, l'un résineux qui se précipite, et l'autre qui reste en dissolution. En versant de l'ammoniaque dans cette dernière, il se forme un précipité blanc qui est soluble dans l'alcool et y cristallise en aiguilles. Ce précipité se combine avec l'acide chlorhydrique en formant un sel soluble dans l'alcool et cristallisable en houppes soyeuses.

Chauffé avec de la chaux et traité par le nitrate d'argent, il a donné une quantité de bromure qui correspondait à neuf dixièmes d'atome de brome.

Ce produit était donc de la strychnine monobromée mêlée d'un peu de strychnine non attaquée.

Strychnine chlorée.

Lorsque l'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution chaude de chlorhydrate de strychnine, celle-ci se colore en rose et, au bout de quelque temps, laisse déposer une matière résineuse. On filtre pour séparer celle-ci. La dissolution renferme de la strychnine chlorée et une petite quantité d'une matière étrangère. On y verse goutte à goutte de l'ammoniaque étendue, on agite, et on filtre aussitôt que l'ammoniaque a produit un léger précipité permanent que l'on rejette. On y verse ensuite de l'ammoniaque; il se forme un précipité blanc que l'on filtre et lave.

Ce précipité, neutralisé par l'acide sulfurique, donne par l'évaporation un sel cristallin qui a la composition suivante :

I. $0^{gr},300$ de matière perdent par la dessiccation 0,039 d'eau et donnent avec le chlorure de barium 0,075 de sulfate.

II. $0^{gr},300$ de matière traités par la chaux au rouge, puis par le nitrate d'argent, donnent 0,088 de chlorure.

Ce qui fait, en centièmes :

		Calculé.	Trouvé.
C^{44}	528	»	»
H^{46}	46	»	»
N^{4}	56	»	»
O^{4}	64	»	»
Cl^{2}	71	7,2	7,3
$SO^{4}H^{2}$	98	10,00	9,8
$7H^{2}O$	126	12,70	13,0
	989		

La formule de ce sulfate est donc semblable à celle du sulfate de strychnine :

$$SO^{4}H^{2} + 2(C^{22}H^{24}N^{2}O^{2}) + 7Aq;$$
$$SO^{4}H^{2} + 2(C^{22}H^{23}ClN^{2}O^{2}) + 7Aq.$$

BRUCINE.

Brucine bromée.

Pour préparer cette base, j'ai fait dissoudre du sulfate de brucine dans de l'eau. D'un autre côté, j'ai fait une dissolution de brome dans de l'alcool faible, et j'ai versé celle-ci dans le sulfate. Il se forma presque aussitôt une matière résineuse. Je continuai l'addition de l'alcool bromé jusqu'à ce que le quart ou le tiers de la brucine fût converti en cette matière résineuse. La dissolution décantée fut précipitée par l'ammoniaque. Le précipité ayant été dissous dans de l'alcool très-faible, j'y versai peu à peu de l'eau bouillante légèrement alcoolisée, puis un peu d'eau également bouillante. Lorsqu'un léger trouble commença à paraître, j'abandonnai la dissolution au refroidissement.

Il se déposa de petites aiguilles légèrement colorées en brun. Ces aiguilles desséchées ont donné, par la chaux et le nitrate d'argent, 17,5 de brome. On doit avoir, d'après le calcul :

C^{23}..........	276	
H^{25}..........	25	
Br..........	80	16,9
N^{2}..........	28	
O^{4}..........	64	
	473	

La brucine bromée ne se colore pas en rouge par l'acide nitrique.

Puisque l'occasion se présente, j'ajouterai quelques mots sur l'éther nitreux retiré de la brucine. M. Berzelius fait remarquer que l'équation que j'ai donnée, pour expliquer la transformation de la brucine en cacothéline et en éther nitreux, ne rend pas compte du dégagement d'acide carbonique. Je répondrai à M. Berzelius que, lorsqu'on fait réagir l'acide nitrique sur la brucine à la température ordinaire, il ne se dégage pas d'acide carbonique.

En résumé, j'ai obtenu un corps gazeux à la température ordinaire, possédant l'odeur de l'éther nitreux (ce dernier a été préparé avec de l'alcool pour établir immédiatement la comparaison); un peu soluble dans l'eau; brûlant avec la flamme caractéristique de l'éther nitreux, et répandant alors l'odeur des vapeurs nitreuses; se condensant par le froid en un liquide qui entre en ébullition vers 10 à 12 degrés; agissant sur les sels de fer comme l'éther nitreux; renfermant du carbone et de l'hydrogène dans le même rapport que l'éther nitreux, mais l'analyse a donné un peu moins de carbone et d'hydrogène. Ajoutons que 1 équivalent de brucine + 3 équivalents d'acide nitrique représentent la composition des produits obtenus, savoir, l'eau, la cacothéline et l'éther nitreux.

Enfin, la cacothéline a été analysée par un autre chimiste qui trouve exactement la même quantité de carbone et d'hydrogène que celle que j'ai obtenue. Mais il existe environ 1 pour 100 de différence sur l'azote. Or la formule qui a été déduite de cette analyse ne permet en aucune façon d'expliquer la formation de la cacothéline.

SUR LA COMPOSITION DE L'ORCINE ET DE SES DÉRIVÉS;

PAR MM. AUG. LAURENT ET CH. GERHARDT.

Les chimistes admettent généralement, pour l'orcine sèche et pour l'orcine cristallisée, des formules qui ont été proposées il y a quelques années par M. Liebig (1). D'après ce chimiste, on aurait :

$C^{16}H^{16}O^{4}$, orcine sèche;
$C^{16}H^{16}O^{4} + 3\,Aq$, orcine cristallisée.

(1) *Traité de Chimie organique,* tome II, page 477. — M. Dumas adopte les mêmes formules (*Traité de Chimie,* tome VIII, page 53).

Au premier abord, ces formules semblent s'accorder parfaitement avec les métamorphoses où l'orcine prend naissance, et notamment avec la production de l'orcine par la lécanorine.

Mais si l'on compare les formules de M. Liebig avec les analyses de M. Dumas, et avec celles plus récentes de MM. Will (1) et Schunck (2), dont le résultat est presque identique à celui de M. Dumas, on trouve que ces formules supposent des erreurs assez considérables dans les analyses de ces expérimentateurs.

Voici, en effet, les nombres exigés par le calcul et mis en regard de l'expérience (3) :

Orcine sèche.

	Formule de M. Liebig.	Analyse de M. Dumas.
Carbone......	70,58	67,7
Hydrogène....	5,88	6,5
Oxygène......	23,54	25,8
	100,00	100,0

Orcine hydratée.

	Formule de M. Liebig.	Dumas.		Will.	Schunck.	
Carbone....	57,97	57,73	58,35	58,45	58,8	59,4
Hydrogène..	7,97	6,77	6,98	6,76	7,0	7,6
Oxygène....	34,06	35,50	34,67	34,79	34,2	23,0
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0	100,0

On remarque que la formule de M. Liebig suppose une erreur de près de 3 pour 100 sur le carbone, dans l'analyse de l'orcine sèche exécutée par M. Dumas. De fortes différences se présentent aussi pour l'hydrogène, si l'on adopte la formule de M. Liebig pour l'orcine cristallisée.

Frappé de ces différences, l'un de nous proposa, il y a

(1) *Annalen der Pharmacie*, tome XXVII, page 147.

(2) *Annalen der Pharmacie*, tome LIV, page 257.

(3) Nous rapportons ces analyses sans en réduire le carbone d'après le nouveau poids atomique.

deux ans (1), de rejeter les formules de M. Liebig pour les remplacer par les suivantes :

$C^7 H^8 O^2$, orcine sèche;
$C^7 H^8 O^2 + Aq$, orcine cristallisée.

Ces formules exigent, en effet :

	Orcine sèche.		Orcine cristallisée.
Carbone...	67,7	Carbone....	59,1
Hydrogène.	6,4	Hydrogène..	7,0

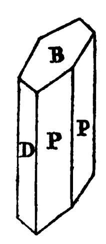
Celles-ci non-seulement cadrent très-bien avec les analyses de l'orcine, mais encore avec celles de la lécanorine et des autres dérivés cristallisables.

Nous avons obtenu avec l'orcine un nouveau dérivé dont la composition vient entièrement à l'appui de ces dernières formules. Ce produit est la *bromorcine*, qu'on obtient aisément par l'action du brome sur l'orcine.

L'orcine qui a servi à nos expériences était parfaitement cristallisée en prismes à six faces dérivant d'un prisme oblique à base rhombe.

Les mesures nous ont donné :

DP = 129° 15'
PP = 101.30
BD = 136.30



Le brome attaque vivement l'orcine, déjà à froid, en dégageant beaucoup d'acide bromhydrique; le produit, fluide d'abord, se solidifie par l'évaporation de l'excès de

(1) *Comptes rendus des travaux de Chimie*, 1845, page 286.

brome. Il est très-soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau.

On a fait dissoudre le produit dans l'alcool, et puis on y a ajouté assez d'eau à l'ébullition pour que la matière dût se précipiter par le refroidissement; on a abandonné, et quand une certaine quantité de matière se fut déposée, on a décanté le liquide restant pour obtenir des cristaux plus purs. La matière s'est alors prise en une masse de fines aiguilles jaunâtres et soyeuses.

Celles-ci ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},289$ de matière ont donné 0,245 d'acide carbonique et 0,045 d'eau.

II. $0^{gr},200$ de même matière ont donné 0,310 de bromure d'argent.

On en déduit, en centièmes :

Carbone...........	23,1
Hydrogène.........	1,7
Brome.............	66,0
Oxygène...........	9,2
	100,0

Ces résultats sont d'accord avec les rapports

$$C^7 H^5 Br^3 O^2,$$

qui exigent :

C^7..........	84	23,2
H^5..........	5	1,4
Br^3.........	240	66,4
O^2..........	32	9,0
	361	100,0

Ce corps représente donc l'orcine tribromée; si l'on adoptait les formules de M. Liebig, il faudrait supposer dans notre analyse une perte de près de 2 pour 100 dans le carbone, dans le même sens que dans l'analyse de l'orcine normale, par M. Dumas.

La bromorcine est très-fusible et se prend, par le refroidissement, en une masse radiée. Elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Soumise à l'action d'une chaleur élevée, elle se décompose en émettant du gaz bromhydrique, et il distille une huile qui se concrète par le refroidissement; il reste beaucoup de charbon. La potasse versée sur elle la colore en brun violacé très-foncé; puis, quand on étend d'eau, le tout se dissout avec une couleur rouge-brun. L'ammoniaque ne produit pas cette coloration. Les acides décolorent la solution potassique.

Notre formule place l'orcine tout à côté de la série salicylique; elle en fait un isomère de la saligénine de M. Piria. Nous regrettons que le prix élevé de l'orcine ne nous permette pas de tenter d'autres expériences pour voir si l'orcine ne pourrait pas se rattacher à cette série par quelque métamorphose.

Voici maintenant les formules par lesquelles nous représentons les autres dérivés de l'orcine.

Sous-sel de plomb : $C^7H^6Pb^2O^2 + Pb^2O$, correspondant à l'orcine cristallisée.

	Calcul.	Dumas.
Carbone	15,2	15,2
Hydrogène	1,1	1,1
Oxyde plombique.	80,9	80,3

Lécanorine sèche : $C^{16}H^{14}O^7$.

	Calcul.	Schunck.	Rochleder et Heldt.
Carbone.....	60,4	60,1	60,2
Hydrogène...	4,4	4,7	4,8

Lécanorine cristallisée : $C^{16}H^{14}O^7 + H^2O$.

	Calcul.	Schunck.
Carbone.........	57,1	57,2
Hydrogène.......	4,7	4,8

Pseudérythrine : $C^{10}H^{12}O^{4}$.

	Calcul.	Liebig.	Kane.		Schunck.		Rochleder et Heldt.
Carbone..	61,2	60,8	61,2	61,2	60,7	61,6	61,4
Hydrogène	6,1	6,3	6,2	6,3	6,1	6,4	6,4

Il est à remarquer que ces analyses sont calculées avec l'ancien poids atomique du carbone, et notre formule avec le poids atomique 75.

Quant à l'*orcéine*, on sait qu'elle est incristallisable et ne peut donc pas s'obtenir aussi pure que les substances précédentes; néanmoins la formule

$$C^{7}H^{7}NO^{3}$$

cadre assez bien avec l'analyse de M. Dumas :

	Calcul.	Dumas.
Carbone.........	54,8	55,9
Hydrogène.......	4,5	5,2
Azote...........	8,9	7,9

Les formules précédentes rendent parfaitement compte de la formation de tous ces composés.

Par l'ébullition avec de l'eau de baryte, la lécanorine donne du carbonate et de l'orcine :

$$C^{16}H^{14}O^{7} + H^{2}O = 2(CO^{2} + C^{7}H^{8}O^{2}).$$

Par l'ébullition avec de l'alcool et un alcali, la lécanorine donne du carbonate, de l'orcine et de la pseudérythrine :

$$C^{16}H^{14}O^{7} + C^{2}H^{6}O = CO^{2} + C^{7}H^{8}O^{2} + C^{10}H^{12}O^{4}.$$

Les alcalis bouillants transforment la pseudérythrine en carbonate, alcool et orcine :

$$C^{10}H^{12}O^{4} + H^{2}O = CO^{2} + C^{2}H^{6}O + C^{7}H^{8}O^{2}.$$

L'orcéine prend naissance par l'action simultanée de l'air

et de l'ammoniaque sur l'orcine :

$$C^7H^8O^2 + O^3 + NH^3 = C^7H^7NO^3 + 2H^2O.$$

On voit que nos formules s'accordent entièrement avec les analyses, et donnent aux réactions une expression bien simple.

SUR LA COMPOSITION DE L'APOSÉPÉDINE OU LEUCINE (oxyde caséique de Proust).

PAR MM. AUG. LAURENT ET CH. GERHARDT.

Proust a décrit, sous le nom d'*oxyde caséique,* une substance particulière qui se produit dans la putréfaction du fromage. Ce même corps a été plus tard désigné par M. Braconnot sous le nom d'*aposépédine.* M. Walter Crum en a ensuite constaté la formation dans la putréfaction du gluten.

D'après les expériences de M. Braconnot, l'acide sulfurique étendu, bouilli avec la viande, donne naissance à un autre produit qu'il appelle *leucine;* celui-ci a aussi été obtenu par M. Mulder dans l'action de la potasse caustique sur tous les principes protéiques, albumine, fibrine et caséine. Mais le chimiste hollandais a prouvé que l'aposépédine et la leucine de M. Braconnot ne sont qu'un seul et même corps. Les dernières expériences de M. Iljenko (1) sur la putréfaction du fromage sont aussi en faveur de cette identité.

Les seules analyses que nous ayons de la leucine sont dues à M. Mulder; les voici, corrections faites d'après le nouveau poids atomique du carbone. On doit aussi à M. Iljenko un dosage d'azote.

(1) *Annalen der Chemie u. Pharm.,* tome LXIII, page 264.



	Mulder.		Iljenko.
Carbone	54,5	54,4	»
Hydrogène ...	9,3	9,2	»
Azote........	10,5	10,5	10,4

M. Mulder déduit de ces nombres la formule

$$C^{12}H^{24}N^{2}O^{4},$$

qui exige :

Carbone..	55,4
Hydrogène	9,2
Azote....... ...	10,7
Oxygène..	24,7
	100,0

Il y a, il est vrai, une différence de 1 pour 100 sur le carbone; mais comme on se bornait autrefois à brûler les matières organiques avec de l'oxyde de cuivre, sans compléter la combustion par un courant d'oxygène, on peut considérer la formule précédente comme l'expression véritable des analyses de M. Mulder.

Il y a, toutefois, une circonstance qui nous faisait penser que cette formule ne pouvait pas être exacte : c'est que, suivant M. Mulder, la leucine se combine avec 1 équivalent d'acide nitrique, et en prenant pour base la formule de la leucine, on la trouve inconciliable avec les propositions que nous avons émises sur la composition des matières organiques, à moins de supposer que cette combinaison représente un sel acide.

En effet, on a :

Notation ancienne ... $C^{12}H^{24}N^{2}O^{4}, N^{2}O^{5}, H^{2}O$ = somme d'azote et d'hydrogène non divisible par 4.

Notre notation...... $C^{6}H^{12}NO^{2}, NO^{3}H$ = somme d'azote et d'hydrogène non divisible par 2.

Nous avons donc soumis à l'analyse de la leucine qui avait été préparée par la putréfaction du fromage. Elle était en belles paillettes semblables à la cholestérine.

I. 0^{gr},308 de matière séchés à 100 degrés ont donné 0,598 d'acide carbonique et 0,260 d'eau.

II. 0^{gr},300 de même matière séchés à 150 degrés ont donné 0,581 d'acide carbonique et 0,255 d'eau.

Ces analyses conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone.......	52,9	52,8
Hydrogène.....	9,3	9,4

Notre surprise fut grande en voyant ce résultat : une différence de 1 $\frac{1}{2}$ pour 100 de carbone sur les nombres de M. Mulder ne pouvait pas provenir d'une combustion incomplète; car nous avions, selon notre habitude, terminé l'opération dans un courant de gaz oxygène. Et cependant la matière avait toute l'apparence d'un corps pur, sinon qu'il y adhérait une légère odeur de pourri.

Nous prîmes donc le parti de dissoudre la matière dans l'acide nitrique. L'aposépédine s'y dissolvait aisément, sans la moindre trace de vapeurs rouges; néanmoins, nous remarquâmes une fort légère effervescence que nous ne saurions attribuer qu'à un peu de carbonate d'ammoniaque qui avait été probablement la cause de la perte de carbone (et d'hydrogène) dans les analyses précédentes.

La solution nitrique se prit, par la concentration, en une masse de fort belles aiguilles. Elles furent exprimées et séchées à 100 degrés.

0^{gr},300 de ce nitrate ont donné 0,406 d'acide carbonique et 0,195 d'eau, c'est-à-dire, en centièmes :

Carbone........	36,9
Hydrogène......	7,2

Or ces nombres correspondent exactement à la formule

$$C^6 H^{13} NO^2, NO^3 H,$$

qui exige :

C^6...........	72	36,9
H^{14}..........	14	7,2
N^2...........	28	
O^4...........	80	
	194	

On fit ensuite dissoudre le sel précédent dans peu d'eau ; on ajouta de l'alcool et l'on précipita à chaud par de l'ammoniaque. On obtint ainsi de belles paillettes d'aposépédine qui n'avaient plus aucune odeur.

$0^{gr},300$ de ce produit ont donné 0,602 d'acide carbonique et 0,268 d'eau.

On en déduit, en centièmes:

Carbone.........	54,6
Hydrogène.......	9,9

Ces résultats sont d'accord avec la formule

$$C^6H^{13}NO^2,$$

qui exige:

C^6...........	72	54,9
H^{13}..........	13	9,9
N..........	14	10,7
O^2..........	32	24,5
	131	100,0

On voit, d'après cela, que la leucine ou aposépédine ne fait pas exception à la règle que nous avons émise sur la composition des corps azotés.

La leucine forme aussi un sel cristallisable avec l'acide chlorhydrique. Un dosage de chlore (20,6) a confirmé l'équivalent précédemment adopté :

$$C^6H^{13}NO^2, ClH.$$

L'*acide nitroleucique* de M. Braconnot est évidemment le nitrate de leucine dont nous avons donné la composition. Les nitroleucates sont des combinaisons semblables à celles que beaucoup d'alcaloïdes (l'urée, le sucre de gélatine) donnent avec les nitrates :

$C^6H^{13}NO^2, NO^3H$, nitrate de leucine ou acide nitroleucique;
$C^6H^{13}NO^2, NO^3Ca$, nitrate de leucine calcique ou nitroleucate de chaux;

$C^6H^{13}NO^2, NO^3Mg$, nitrate de leucine magnésique ou nitroleucate de magnésie.

Nous avons aussi constaté que la leucine donne, avec le nitrate d'argent, une combinaison cristallisable.

Nous aurions désiré étendre davantage ces recherches, et apporter des preuves plus nombreuses à l'appui de notre formule; mais le manque de matière nous a obligés à y renoncer. Au surplus, M. Cahours vient d'arriver au même résultat, et la question peut donc être considérée comme entièrement vidée.

La composition que nous assignons à la leucine fait rentrer ce corps dans une série homologue très-remarquable, comprenant déjà le sucre de gélatine et la sarkosine de M. Liebig :

CH^3NO^2 . . . . . .
$C^2H^5NO^2$, sucre de gélatine ou glycocolle;
$C^3H^7NO^2$, sarkosine;
$C^4H^9NO^2$ . . . . . .
$C^5H^{11}NO^2$ . . . .
$C^6H^{13}NO^2$, leucine ou aposépédine;
$C^7H^{15}NO^2$ . . . .
etc., etc.

Il est à noter que les trois alcaloïdes connus de cette série homologue dérivent des mêmes matières premières : la sarkosine a été obtenue avec la créatine qui est, sans doute, un produit de combustion de la fibre musculaire, puisqu'on la retire de l'extrait de viande. Il est même fort probable que la sarkosine, ainsi que les homologues encore inconnues C^4 et C^5, se rencontrent, avec le sucre de gélatine et la leucine, dans les produits qui fournissent ces deux derniers alcaloïdes. Il n'est pas rare, du moins, de voir toute une série homologue se former par l'action d'un même agent sur une substance. C'est ainsi, par exemple, que l'acide nitrique donne, avec la cire ou les matières grasses, toute la série des acides volatils (caprique, œnanthylique, ca-

proïque, valérianique, butyrique, etc.), homologues de l'acide acétique; de même encore, les matières grasses fournissent toute une autre série d'acides homologues (subérique, succinique, pimélique, adipique, etc.).

M. Liebig a observé que la leucine se convertit, par la potasse en fusion, en *valérate* avec dégagement d'ammoniaque et d'hydrogène; en appliquant la même métamorphose aux deux homologues de la leucine, on trouve qu'ils devront donner, la sarkosine, de l'*acétate*, et le sucre de gélatine, du *formiate*. Or les acides valérique, acétique et formique sont à leur tour homologues.

RECHERCHES SUR DES COMBINAISONS DU CAMPHRE;

Par M. A. BINEAU.

Camphre et acide sulfureux.

L'aptitude du camphre à s'unir aux acides a été remarquée depuis fort longtemps; mais, parmi les produits qui en résultent, il n'en existe qu'un qui ait fixé l'attention des chimistes : c'est la combinaison chlorhydrique, que l'on regarde généralement, par suite des résultats de Th. de Saussure, comme un composé défini, se laissant représenter par volumes égaux de gaz acide et de camphre en vapeur. Les oxacides anhydres ou anhydrides n'avaient jamais été combinés avec le camphre; j'ai essayé d'abord sur lui l'action du gaz acide sulfureux.

Il absorbe rapidement ce gaz dans les circonstances ordinaires de pression et de température, et donne naissance à un composé liquide, incolore, plus dense que l'eau, dissolvant l'iode abondamment; l'acide sulfureux s'en exhale rapidement au contact de l'air, en laissant du camphre inaltéré : l'action de l'eau détermine immédiatement une

séparation semblable. Toutes ces propriétés correspondent à celles que l'on connaît au chlorhydrate de camphre.

Je crus aussi d'abord qu'il existait entre les deux produits une correspondance invariable de composition. En effet, mon premier essai de synthèse, qui fut exécuté par pesées, accusa une absorption de $0^{part},40$ d'acide sulfureux pour 1 partie de camphre : or le rapport des poids du gaz acide et du camphre en vapeur, sous le même volume, est exprimé par le nombre 0,415. Mais je ne tardai point à reconnaître que cette espèce de coïncidence était toute fortuite, et prouvait uniquement seulement avec quelle facilité l'on peut être abusé par de fausses apparences de combinaisons définies.

Dans le liquide formé de l'union du camphre avec le gaz sulfureux, on trouve une composition extrêmement variable, selon les conditions de température et de pression. Les résultats consignés dans le tableau suivant en donnent la preuve :

Températures.	Pressions.	Ac. sulfureux pour 100 de camphre.
$24^{\circ},0$	524^{mm}	25,5
24,0	650	30,8
24,0	745	35,4
21,0	670	34,7
20,0	730	39,7
15,5	355	28,0
15,5	744	47,6
14,0	611	40,4
14,0	738	48,6
12,5	529	37,3
12,5	703	49,1
12,5	727	50,5
10,0	320	31,7
10,0	560	42,6
10,0	720	55,8
8,0	304	33,0

Températures.	Pressions.	Ac. sulfureux pour 100 de camphre.
8°,0	503mm	42,0
8,0	682	57,4
4,0	490	46,0
4,0	720	73,6
2,0	469	48,4
2,0	650	72,0

Des résultats qui précèdent, se déduisent approximativement, pour la pression 0m,70, les nombres corrélatifs suivants, qui feront juger des variations qu'éprouve dans sa composition le sulfite de camphre selon les changements de température :

Températures.	Acide sulfureux pour 100 de camphre.
24°,0	33,1
20,0	37,7
15,5	44,3
14,0	46,8
12,5	48,9
10,0	54,0
8,0	58,6
4,0	70,5

Le *sulfite de camphre* préparé en présence d'un excès d'acide peut dissoudre, en conservant toujours la même apparence, une nouvelle quantité de camphre, d'autant plus grande que la température est plus élevée. Le produit saturé de camphre, vers 20 degrés, en contient 4 parties pour 1 partie d'acide sulfureux.

Entre les termes extrêmes des proportions diverses que peut offrir la composition du sulfite de camphre, s'en trouve-t-il qui appartiennent réellement à une combinaison définie? Rien ne le prouve jusqu'à présent, et le champ reste librement ouvert aux suppositions.

Les chimistes ont beaucoup discuté dans le but d'étendre

ou de restreindre le nombre des combinaisons définies, et d'assigner à leur formation des causes déterminées. Il était, du reste, non moins impossible de nier la réalité de proportions fixes dans maintes combinaisons, que de se refuser à reconnaître des combinaisons en proportions indéfinies dans les dissolutions et dans les mélanges des liquides nuisibles. En définitive, de quelle manière essaye-t-on de se représenter la différence de constitution atomique de ces deux ordres de combinaisons? c'est, en général, par les conceptions suivantes: On considère une combinaison indéfinie comme résultant de la réunion de molécules hétérogènes, soit simples, soit composées, conservant leur existence individuelle intacte. Les combinaisons définies, au contraire, sont regardées comme l'assemblage homogène de molécules composées toutes similaires, à la formation desquelles ont concouru simultanément les molécules des différents composants. Les molécules des composants seront-elles composées elles-mèmes ou censées telles? chacun pourra, selon ses vues préférées, soit admettre, soit repousser l'idée d'un dérangement dans leurs parties au moment de la combinaison. Au surplus, rien ne prouve que des déviations plus ou moins intenses dans la disposition relative des parties des molécules composées ne s'accomplissent pas déjà par la simple influence, soit des variations de température, soit des changements de pression, soit des mutations dans les substances avoisinantes, et sans qu'il en résulte pour nous d'altération chimique sensible. En somme, ce qui dans notre esprit constitue essentiellement l'état de combinaisons définies, c'est l'intimité de l'assemblage des molécules hétérogènes. Or on conçoit toute sorte de degrés dans le rapprochement de parties matérielles qui s'altèrent. Il est donc possible qu'en certains cas il y ait passage insensible entre les combinaisons indéfinies et les combinaisons définies. Si cela est, le changement de propriétés ne pourra-t-il pas aussi se faire par degrés insen-

sibles? et alors la distinction entre les deux sortes de combinaisons devra, en raison de leur peu de dissemblance, offrir autant de difficulté à préciser qu'elle aura peu d'utilité.

Quant au cas particulier du sulfite de camphre, s'il existe en qualité de combinaison définie, c'est avec des qualités qui le rapprochent tellement des combinaisons indéfinies, qu'il semble en résulter peu d'importance à la constatation du fait (1).

---

(1) Suivant une opinion qui a été émise dans la science, les gaz, quand ils n'éprouvent qu'une simple dissolution dans les liquides, seraient absorbés en quantités qui correspondraient toujours à un même volume, sous un mesurage effectué dans les conditions de pression et de température régnant au moment de la dissolution. En admettant la réalité de cette loi, et posant l'hypothèse, que l'acide sulfureux formât d'abord avec le camphre un composé défini liquide, dans lequel se dissoudrait ensuite un excès de gaz, la composition de la combinaison définie se déduirait aisément de l'observation, et deux données expérimentales suffiraient pour résoudre la question.

En effet, soient x la quantité d'acide sulfureux unie à 1 partie de camphre dans le composé défini supposé, a la proportion d'acide absorbée à saturation sous la pression p' et à la température t', et enfin k le coefficient de dilatation du gaz sulfureux. La portion d'acide à considérer comme simplement dissoute dans le composé défini de 1 de camphre avec x d'acide, serait $a - x$ dans le premier cas, et $a' - x$ dans le second. Or les volumes correspondant à ces deux quantités pondérales seraient entre eux dans le rapport de $\frac{(a-x)(1+kt)}{p} : \frac{(a'-x)(1+kt')}{p'}$, en négligeant les légers écarts que présente l'application au gaz sulfureux des lois de Mariotte et de M. Gay-Lussac. De plus, d'après la loi que nous avons prise pour point de départ, ces volumes seraient égaux. On aurait donc l'équation

$$\frac{(a-x)(1+kt)}{p} = \frac{(a'-x)(1+kt')}{p'};$$

d'où

$$x = \frac{a'p(1+kt') - ap'(1+kt)}{p(1+kt') - p'(1+kt)},$$

valeur qui se réduira à $x = \frac{a'p - ap'}{p - p'}$, quand on se basera sur les données d'observations faites à la même température.

J'ai essayé d'appliquer ces formules successivement à divers résultats du tableau ci-dessus. Il en a surgi des valeurs de x qui, bien loin d'être identiques, offrent une discordance complète.

Si donc on avait confiance en la loi mentionnée sur la dissolution des

On ignore en quoi consiste dans son essence la différence des états physiques, solide, liquide, gazeux. Toutefois, puisque l'état liquide est intermédiaire entre les deux autres, on ne peut point regarder comme choquante et inadmissible la supposition, que la liquidité puisse naître de l'assemblage, sous forme de combinaison indéfinie, de deux ordres de molécules formant, quand ils sont pris séparément, d'une part un gaz, et, d'autre part un solide. C'est pour cela, qu'à mes yeux, la dissemblance d'état physique entre le sulfite de camphre et ses composants ne démontre point la réalité d'une combinaison définie entre le camphre et l'acide sulfureux.

Je terminerai cet article en faisant remarquer que le sulfite de camphre fournit l'occasion d'une des plus jolies expériences qu'on puisse faire pour démontrer instantanément l'influence de la pression sur les effets de l'affinité. Que ce composé ait été formé à la partie supérieure d'un tube barométrique, soit profondément plongé dans le mercure, soit fortement incliné; aussitôt qu'en élevant ou redressant le tube, on diminuera la pression, il se détruira, puis la manœuvre inverse le reproduira à volonté.

Camphre et acide hypoazotique.

L'acide hypoazotique s'unit au camphre de même que l'acide sulfureux. Le camphre se conserve intact dans le

---

gaz, on serait en droit de conclure que les liquides formés par le camphre et l'acide sulfureux en excès ne résultent point d'une combinaison définie, tenant en dissolution un excédant de gaz acide.

Une construction graphique peut conduire aisément à la même conséquence, en dispensant de calculs numériques. Il suffit de chercher la position de trois points ayant pour coordonnées les valeurs de a et de p, d'après trois observations relatives à une même température. On voit alors en effet que ces points sont loin d'être en ligne droite. Or, si $\frac{a'p - ap'}{p - p'}$ était une quantité constante, la série des points déterminés par les valeurs de a et p formerait une droite. Car, relativement à ces deux quantités à considérer comme seules variables, il en résulterait une équation du premier degré.

bioxyde d'azote; mais il se liquéfie si l'on ajoute de l'oxygène, et il forme, en présence d'un excès de ce gaz, le même produit qu'en étant traité directement par l'acide hypoazotique. Le liquide qui résulte de cette union est faiblement jaunâtre, pourvu que l'acide hypoazotique soit pur ; de très-faibles traces d'acide azoteux le rendent verdâtre : dans l'air sec, il dégage des vapeurs rutilantes, jusqu'à ce qu'une pellicule de camphre recouvre entièrement sa surface; au contact de l'eau, il donne les produits ordinaires de la décomposition de l'acide hypoazotique et un précipité de camphre; l'alcool et l'éther le dissolvent avec dégagement de gaz ; l'iode y est beaucoup moins soluble que dans la combinaison sulfureuse; chargé de camphre à saturation, il ne dissout guère que $\frac{1}{10}$ de son poids de ce corps simple, à la température ordinaire ; enfin, il est miscible avec un excès quelconque d'acide hypoazotique.

Dans le composé d'acide hypoazotique et de camphre ajouté jusqu'à saturation, à la température de 18 degrés, les quantités relatives d'acide et de camphre étaient 21 et 79.

Camphre et acides sulfureux et hypoazotique réunis.

Quand l'acide hypoazotique chargé de camphre est exposé au milieu de l'acide sulfureux, des vapeurs rutilantes s'exhalent en même temps que du gaz sulfureux s'absorbe, et un composé blanc cristallin se dépose peu à peu. Le même composé ne tarde pas à se former dans le sulfite de camphre sur lequel on verse de l'acide hypoazotique, ce qui occasionne aussitôt une forte effervescence sulfureuse et nitreuse.

Le produit cristallin qui prend naissance dans ces circonstances est peu stable. Abandonné à lui-même, il jaunit en développant des vapeurs rutilantes; l'élévation de température accélère sa décomposition. Il est d'ailleurs excessivement déliquescent. L'eau le décompose en précipi-

tant du camphre, dissolvant de l'acide sulfurique et de l'acide azotique, et dégageant du bioxyde d'azote. Mais à mesure qu'il s'altère, il perd la propriété de produire du bioxyde d'azote par l'action de l'eau.

Les divers essais analytiques exécutés sur ce composé n'ont donné que des résultats très-discordants; ce qui s'explique aisément par sa grande altérabilité spontanée, son extrême déliquescence, et la difficulté de le séparer de l'eau mère qui mouille ses cristanx.

Il y a lieu de penser que l'acide sulfureux et l'acide hypoazotique, dans l'état de rapprochement moléculaire occasionné par leur affinité simultanée pour le camphre, réagissent entre eux de la même manière que dans l'expérience où M. de la Provostaye les mit en présence l'un de l'autre, comprimés et refroidis. Vraisemblablement les cristaux dont je viens d'indiquer la formation diffèrent de ceux qu'a obtenus M. de la Provostaye, seulement par la présence du camphre engagé dans la combinaison. Puis à la réaction qui les produit, en succède apparemment une autre dans laquelle les éléments du camphre sont mis aux prises avec une partie de l'oxygène apporté par l'acide hypoazotique.

Camphre et acide chlorhydrique.

La variabilité de la composition du *sulfite de camphre* dut me suggérer des doutes sur la fixité de celle du chlorhydrate; je reconnus qu'en effet la quantité d'acide chlorhydrique qui s'unit au camphre est loin d'être assujettie à un rapport immuable. D'après mes expériences, 100 parties de camphre absorbent les proportions de gaz acide chlorhydrique qui suivent, savoir :

	o	m	Parties.
A 24,00	sous	0,747	19,0
20,00		0,740	20,0
18,50		0,735	20,4
15,50		0,744	20,5

°		m	Parties.
A 13,00	sous	0,320	15,3
9,00		0,288	15,8
7,00		0,270	16,3
7,00		0,740	24,0
3,00		0,232	17,0
3,00		0,738	26,0

Il est donc inexact, sauf cas fortuit, d'admettre dans le composé de camphre et d'acide chlorhydrique la réunion de volumes égaux des deux composants (mesurés à l'état gazeux). Cette supposition, qui fournirait le rapport de 23,6 d'acide pour 100 de camphre, pourra, il est vrai, se réaliser, mais seulement sous l'empire de conditions particulières.

Le camphre cesse d'absorber l'acide chlorhydrique au-dessous des pressions suivantes :

m		
0,22	à la température de	12 degrés ;
0,34		15
0,39		20
0,42		24

Les observations présentées à l'occasion du sulfite de camphre pourraient être reproduites au sujet du chlorhydrate. La similitude des effets de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux sur le camphre fournit-elle une arme pour combattre avec raison les considérations qui ont conduit quelques chimistes à rayer les acides anhydres de la catégorie des véritables acides? Je ne le crois pas, et sans prendre parti sur une conclusion dont la discussion se prêterait à soulever d'abord des disputes de mots, je me bornerai à faire remarquer la disparité profonde qui existe entre les sels ordinaires et les chlorhydrate et sulfite de camphre.

Remarques sur diverses essences concrètes.

On sait déjà que l'essence de menthe concrète s'unit, comme le camphre, à l'acide chlorhydrique avec lequel elle forme un produit visqueux. La propriété d'absorber, en se liquéfiant, soit le gaz chlorhydrique, soit le gaz sulfureux, se retrouve aussi dans d'autres essences concrètes. Je l'ai constatée, par exemple, dans les cristaux qui se condensent avec l'eau distillée sur la racine d'aunée. Une diminution notable de la pression au-dessous de l'état ordinaire détruit le liquide, et fait reparaître les composants à leur état primitif de gaz et de solide cristallin.

L'essence concrète d'anis est pareillement liquéfiée au contact de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfureux. La proportion de gaz absorbée par elle croissait fortement avec l'augmentation de pression ou l'abaissement de température. Mais il se dégageait peu à peu de petites quantités d'acide carbonique. D'ailleurs il est arrivé plusieurs fois à l'essence de rester visqueuse après l'enlèvement de l'acide qui s'y était uni, au lieu de prendre l'état solide qu'eût affecté l'anisol non altéré.

L'acide fluosilicique et l'acide sulfhydrique n'ont aucune action sur le camphre à la température ordinaire.

La vapeur d'acide sulfurique anhydre, en se portant lentement sur le camphre fortement refroidi, le change en une masse molle très-légèrement brunâtre, presque sans dégagement d'acide sulfureux et de tout autre gaz. L'eau ajoutée au produit en sépare la plus grande partie du camphre inaltéré.

Conclusions.

La tendance électronégative des affinités du camphre ne se manifeste pas seulement par sa solubilité dans un grand nombre d'acides et par son aptitude à s'unir au gaz chlorhydrique; il absorbe également le gaz sulfureux et la va

peur d'acide hypoazotique. Mais la composition des produits de son union avec les gaz acides n'est point assujettie à la fixité des combinaisons définies; elle varie beaucoup selon le degré de température et l'intensité de la pression.

Les variations sont surtout fort grandes dans la combinaison sulfureuse. Rien ne paraît indiquer l'existence d'un composé défini de camphre et d'acide sulfureux. Le résultat de leur combinaison n'est nullement à comparer avec les sulfites ordinaires, et ne paraît pas de nature à apporter des lumières spéciales dans la question qui s'agite en chimie sur la manière de classer les acides et d'envisager la constitution atomique des combinaisons salines.

La facilité avec laquelle le gaz sulfureux (ou le gaz chlorhydrique) et le camphre s'unissent en formant un composé liquide, puis se séparent par l'affaiblissement de la pression, offre une remarquable démonstration expérimentale de l'influence du degré de pression sur les effets de l'affinité.

L'acide hypoazotique et le camphre, présentés seuls l'un à l'autre, se bornent à former un liquide homogène dont les propriétés correspondent à celles de la plupart des dissolutions du camphre dans les autres acides.

Mais si l'acide sulfureux s'ajoute à l'acide hypoazotique, il se produit un composé blanc, cristallin, très-déliquescent, susceptible d'une décomposition spontanée rapide. Ce composé paraît semblable à celui qu'a obtenu, avec les mêmes acides, M. de la Provostaye, sauf la complication qu'amène son union avec le camphre.

La proportion de gaz chlorhydrique qu'absorbe le camphre, quoique très-variable, l'est cependant à un moindre degré que celle du gaz sulfureux. Elle se trouve tantôt au-dessus, tantôt au-dessous de celle qui correspondrait à volumes égaux de vapeur de camphre et de gaz acide.

La trompeuse apparence de combinaisons définies qu'ont pu présenter les produits de l'union du camphre avec un excès de gaz chlorhydrique ou de gaz sulfureux, doit mettre

en garde les chimistes contre la tendance qui pourrait les entraîner trop vite à admettre une composition fixe et une constitution définie dans les liquides résultant de la réunion d'un corps solide et d'un corps gazeux. Parmi les opinions de cette nature qui règnent aujourd'hui dans la science, il y en a probablement que l'avenir rectifiera.

DES COMBINAISONS DE L'ACIDE SULFURIQUE AVEC L'EAU;

PAR M. A. BINEAU,

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon.

Plusieurs chimistes se sont occupés de la détermination des pesanteurs spécifiques de l'acide sulfurique, pris à divers degrés de dilution. Mais la comparaison de leurs résultats fait éclater une discordance étrange. Ainsi, par exemple, l'acide dont la densité est 1,725 à 15 degrés contient 84,22 pour 100 d'acide concentré, d'après Vauquelin, et 81 pour 100, d'après Parkes; à 1,618 de densité correspond, suivant Vauquelin et d'Arcet, une proportion de 74,32 pour 100 d'acide concentré, et, selon les résultats de Parkes, avec lesquels s'accordent ceux du docteur Ure, il faut la réduire à 71,5. L'importance scientifique et industrielle de l'acide sulfurique mérite que l'on cherche à faire sortir d'un nouvel examen la vérité cachée entre ces divergences.

Un autre intérêt s'attache à ce travail, et m'a surtout déterminé à m'y livrer. Le docteur Ure a fait, sur la condensation qui s'opère entre l'eau et l'acide sulfurique que l'on réunit, une remarque dont la conséquence est grave pour la philosophie de la chimie. Il a déduit de ses observations que cette condensation atteint une valeur maximum lors des proportions qui donnent lieu à l'acide trihydraté

$$(SO^3, H^2O + 5H^2O \text{ ou } SO^3, 3H^2O),$$

lequel se trouverait caractérisé par là comme combinaison définie. Mais, en admettant cette dernière conclusion, il en



découlerait cette autre; c'est que *l'acide trihydraté devra être considéré comme composé d'eau et d'acide monohydraté,* et non comme formé d'eau et d'acide anhydre. En effet, si les expériences du docteur Ure assignent le maximum de condensation à la réunion de l'acide concentré et de l'eau dans le rapport qui donne naissance à l'acide sulfurique à 3 équivalents d'eau, on voit, en prenant également pour base les résultats du chimiste anglais, que la réalisation du maximum de contraction n'a plus lieu dans le composé mentionné, quand on l'envisage comme *formé d'eau et d'acide anhydre*. Par conséquent, ou il faudrait nier la valeur de l'indication fournie par le maximum de condensation, et ne considérer sa coïncidence avec les proportions constitutives de l'acide trihydraté que comme l'œuvre d'un hasard bizarre, ou bien l'on devrait regarder comme tranchée par cela même la question de savoir s'il faut considérer les acides sulfuriques plus que monohydratés comme formés d'acide anhydre et d'eau, ou bien d'eau et d'acide concentré. Sans insister davantage sur ces considérations, je vais mantenant exposer les résultats de mes expériences.

Avant tout, je dois faire connaître la manière dont j'ai expérimenté. Pour préparer les liquides à examiner, j'ai employé l'acide sulfurique distillé, bien exempt de composé azoté et d'arsenic. La synthèse n'a servi qu'à m'indiquer la composition approximative des produits formés en ajoutant plus ou moins d'eau à un acide d'un titre connu. Pour fixer définitivement la composition des liquides dont je prenais la densité, je ne me suis rapporté qu'à l'analyse. L'humidité atmosphérique est absorbée par l'acide sulfurique peu étendu, avec trop d'avidité pour qu'il soit facile d'empêcher sa composition de varier rapidement entre les mains de l'opérateur. La méthode analytique employée consistait à faire agir avec précaution, afin d'éviter les pertes, un poids connu d'acide sur du carbonate de soude pur, parfaitement

desséché, et pris en quantité convenable pour une neutralisation approximative. Puis, après l'expulsion complète de l'acide carbonique obtenue par une ébullition prolongée, la faible quantité d'acide ou d'alcali restant en excès était évaluée au moyen de liqueurs titrées étendues.

Les densités que je présenterai sont calculées, correction faite de l'influence de l'air; mais j'ai jugé inutile de rapporter au vide les pesées des analyses. J'ai admis, pour le rapport des équivalents du carbonate de soude sec et de l'acide sulfurique concentré, le nombre $1,0816 = \frac{662,5}{612,5}$ ou $\frac{52}{49}$, après deux séries d'expériences établissant, à $\frac{1}{1000}$ près, que la quantité d'acide chlorhydrique qui neutralise $662^{p},5$ du carbonate mentionné détermine la précipitation de 1350 d'argent.

Les densités ont été évaluées à l'aide d'appareils analogues à ceux qu'emploie M. Regnault.

Je réunis ci-dessous les résultats fournis par l'expérience directe, et ceux que j'ai déduits par interpolation. Les premiers sont marqués par une astérisque.

Acide concentré pour 100.	Densité à 0°.	Acide concentré pour 100.	Densité à 0°.
0	1,000	45	1,362
*3,86	1,028	*48,9	1,399
5	1,035	50	1,410
*7,1	1,051	55	1,460
10	1,073	*56,4	1,475
*11,7	1,086	60	1,514
15	1,112	*63,4	1,553
*17,5	1,131	65	1,570
20	1,151	66	1,581
*21,4	1,162	67	1,593
25	1,192	*67,6	1,600
30	1,232	68	1,605
*32,2	1,250	*68,2	1,608
35	1,274	69	1,617
40	1,317	70	1,628
*42,2	1,336	*70,3	1,632

Acide concentré pour 100.	Densité à 0°.	Acide concentré pour 100.	Densité à 0°.
71	1,640	84	1,791
*71,3	1,643	*84,1	1,792
*71,7	1,648	85	1,800
72	1,652	86	1,808
*72,9	1,663	86,6	1,813
73	1,664	87	1,816
*73,1	1,666	88	1,823
*73,3	1,6675	*88,4	1,828
74	1,676	89	1,830
*74,2	1,6775	90	1,836
*74,7	1,685	91	1,841
75	1,688	92	1,845
*75,5	1,6935	93	1,848
76	1,700	*93,5	1,8495
77	1,712	94	1,850
78	1,724	*94,5	1,851
*78,4	1,729	95	1,852
79	1,736	96	1,853
80	1,748	*97,0	1,8545
*80,2	1,750	98	1,855
81	1,759	*98,5	1,856
82	1,770	99	1,8564
83	1,781	100	1,857

L'aptitude de l'acide sulfurique, bihydraté à la surfusion, m'a rendu facile la détermination à 0 degré de la densité de l'acide à 84,1 pour 100 de richesse conservant encore l'état liquide. Cet acide qui, liquide, ne pesait spécifiquement que 1,792, a offert à la même température, après congélation, une densité d'environ 1,951. Sa composition s'éloignait bien peu de celle de l'acide bihydraté, puisque, dans 100 parties de celui-ci, la théorie assigne une proportion de 84,5 d'acide monohydraté.

Voudrait-on déduire du tableau qui précède la composition d'un acide sulfurique dont on aurait observé la densité à une température supérieure à 0 degré; il faudrait ramener la densité observée à ce qu'elle serait à zéro. On pourrait, à cet effet, se baser sur les données suivantes,

qui résument approximativement une autre série d'expériences :

Densité de l'acide à 0 degré.	Diminution dans sa densité pour un échauffement de 10 degrés.
1,04	0,002
1,07	0,003
1,10	0,004
1,15	0,005
1,20	0,006
1,30	0,007
1,45	0,008
1,70	0,009
1,85	0,0096

A l'aide des divers résultats mentionnés précédemment, j'ai composé la table qui suit :

Acide concentré pour 100.	Densité à 15 degrés.	Degré à l'aréomètre de Baumé à 15 degrés (1).
5	1,032	4,5
10	1,068	9,2
15	1,106	13,9
20	1,144	18,1
25	1,182	22,2
30	1,223	28,2
35	1,264	30,1
40	1,306	33,8
45	1,351	37,5
50	1,398	41,1
55	1,448	44,7
60	1,501	48,2
65	1,557	51,6
70	1,615	55,0
75	1,675	58,2
80	1,734	61,1
85	1,786	63,5
90	1,822	65,1
95	1,338	65,8
100	1,842	66,0

(1) Les degrés aréométriques sont calculés en admettant que les liquides dans lesquels l'aréomètre marque 66 degrés pèsent spécifiquement 1,842

Les densités que j'ai obtenues sont un peu inférieures à celles qu'ont trouvées MM. Parkes et Ure. Peut-être leur acide sulfurique était-il souillé par une petite quantité d'acide azoté, dont on ignorait alors la nécessité de se méfier.

Il existe, au contraire, une concordance satisfaisante entre mes résultats et la pesanteur spécifique assignée par M. Gay-Lussac à l'acide sulfurique concentré (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XXXIX, page 360). Tandis que, suivant M. Parkes, le produit contenant 99 pour 100 d'acide monohydraté pèse spécifiquement 1,8485 à 15 degrés, M. Gay-Lussac attribue, la température étant la même, une densité de 1,8427 à l'acide le plus concentré qu'il ait pu obtenir. Ce liquide contenait, du reste, ajoute l'illustre savant, un peu au delà d'une proportion d'eau ; mais l'excès en était fort petit, de manière à pouvoir être négligé.

A cette occasion, je mentionnerai divers essais que j'ai faits de mon côté pour amener, par concentration, l'acide sulfurique à l'état monohydraté. Il ne m'a pas été possible d'arriver à un produit contenant moins de 1 pour 100 d'eau, en sus de la composition assignée par la théorie. Ce fut peut-être l'effet de l'énergique avidité de l'acide pour la vapeur aqueuse de l'air, s'exerçant pendant le refroidissement, malgré les précautions employées. Même en faisant bouillir de l'acide sulfurique et distillant le résidu, j'ai encore trouvé dans le liquide obtenu environ 1 pour 100 d'eau en excès, qui, sans doute, avait été absorbée à l'air atmosphérique. Pour des expériences d'une très-grande précision, on préparera donc difficilement des liqueurs ti-

---

et en négligeant l'influence de la capillarité. On suppose, du reste, que le degré 0 correspond à la densité 1.

Cela étant, si n représente le nombre de degrés qu'accuse l'instrument dans un liquide dont la densité est d, on a les relations

$$n = 144,38\,\frac{d-1}{d},\qquad d = \frac{144,38}{144,38-n}.$$

trées, en ne voulant prendre pour point de départ que l'acide sulfurique monohydraté.

Avant d'aborder la question que nous avons posée en commençant ce Mémoire, au sujet de l'acide trihydraté, nous devons faire une remarque qui est de nature à faciliter la solution cherchée. L'acide sulfurique à 3 équivalents d'eau contient 0,731 d'acide concentré, et sa densité à 0° est 1,665. Or, entre les degrés de dilution qui correspondent aux densités 1,60 et 1,75, il y a sensiblement proportionnalité entre les accroissements des densités et ceux des richesses en acide réel; de sorte que si l'on trace une ligne dont les coordonnées représentent les densités et les richesses, cette ligne sera sensiblement droite entre les limites mentionnées. En appelant a la quantité d'acide monohydraté contenue dans 1 partie du liquide dont la densité est d, on a, à 0 degré, la relation

$$d = 0,788 + 1,2a,$$

qui, à la température t, devient

$$d = 0,788 - 0,0009t + 1,2a.$$

Les nombres suivants montreront l'accord de cette proposition avec l'expérience :

Valeurs de a.	Valeurs de d à 0 degré. Expérience.	Calcul.
0,635	1,5535	1,5500
0,675	1,599	1,5980
0,682	1,608	1,6064
0,703	1,632	1,6316
0,713	1,643	1,6436
0,717	1,648	1,6484
0,729	1,663	1,6628
0,731	1,666	1,6652
0,733	1,6675	1,6676
0,742	1,6775	1,6784
0,747	1,685	1,6844
0,755	1,6935	1,6940
0,784	1,729	1,7288
0,802	1,750	1,7504
0,841	1,792	1,7972

Ainsi l'acide sulfurique trihydraté se trouve précisément compris vers le milieu de la série pour laquelle a lieu la relation

$$d = 0,788 + 1,2\,a.$$

Dès lors, on peut calculer directement si sa composition se rapporte à un maximum de condensation, tel qu'il résulterait des observations du docteur Ure.

Conservons aux lettres a et d les valeurs assignées, et représentons par D la densité de l'acide monohydraté. La différence des volumes avant et après la réunion de l'acide concentré et de l'eau sera exprimée par $a + (1 - a) - \frac{1}{d}$, et la contraction rapportée au volume du mélange sera

$$\frac{\frac{a}{D} + 1 - a - \frac{1}{d}}{\frac{1}{d}} \quad \text{ou} \quad \frac{ad}{D} + d - ad - 1,$$

ou bien, en substituant à d sa valeur,

$$\frac{0,388\,a}{D} + \frac{1,2\,a^2}{D} + 0,788 + 1,2\,a - 0,788\,a - 1,2\,a^2 - 1,$$

ou

$$\left(\frac{1,2}{D} - 1,2\right) a^2 + \left(\frac{0,788}{D} + 0,412\right) a - 0,212.$$

Égalant à o le coefficient différentiel de cette quantité dont a est la variable, on a

$$\left(\frac{2,4}{D} - 2,4\right) a + \frac{0,788}{D} + 0,412 = 0;$$

d'où l'on déduit, pour le cas de la contraction maximum,

$$a = \frac{0,788 + 0,414\,D}{2,4\,D - 2,4} = 0,755.$$

Or, pour l'acide à 3 équivalents d'eau, $a = 0,721$.

D'après cela, le maximum de contraction ne correspondrait pas à une combinaison définie. Il faut avouer d'ail-

leurs que la valeur de *d* n'a pu être précisée avec une approximation suffisante. Quoi qu'il en soit, je ne crains pas de déclarer fort douteux que le maximum en question coïncide avec la formation du composé à 3 équivalents d'eau. C'est au hasard seulement que me semblent devoir être attribuées les données qui ont conduit le docteur Ure à admettre cette coïncidence. Dès lors il n'y a pas lieu de discuter les conséquences remarquables qui devraient s'y rattacher.

Une autre particularité, indépendante de toute considération sur le mode d'arrangement des molécules élémentaires, appartient peut-être à l'acide sulfurique trihydraté. Il est possible que, dans la série des composés d'eau et d'acide sulfurique, ce soit lui qui se trouve intermédiaire entre ceux où les densités croissent plus rapidement que les richesses en acide réel et ceux où l'inverse a lieu. Mais l'expérience laisse ce point indécis; car, comme on l'a vu, la proportionnalité entre les accroissements des deux sortes de quantités existe sensiblement pour des acides plus forts ou des acides plus faibles entre des limites assez étendues, du moins tant qu'on se borne aux décimales inscrites dans nos tableaux. Voudrait-on pousser à un plus haut degré d'exactitude l'évaluation des données expérimentales, de manière à obtenir, par exemple, une décimale de plus, ce qui permettrait de mieux apprécier à quelle composition correspond, soit la proportionnalité mentionnée, soit le maximum de condensation : une telle précision, pour être atteinte avec sécurité, exigerait des opérations analytiques d'une exécution bien difficile, peut-être même impraticable.

Je crois maintenant devoir appeler l'attention sur une circonstance qui a déjà été signalée par d'autres chimistes; je ferai remarquer le peu de différence que présentent, dans leurs densités, les acides sulfuriques voisins de l'état de plus grande concentration, et, par suite, l'utilité de les étendre d'eau quand on voudra apprécier avec plus

d'exactitude leur composition d'après une détermination des densités.

En ajoutant à un acide à peu près concentré environ le tiers de son poids d'eau, la liqueur qui en résulterait permettrait d'appliquer la formule

$$a = d + 0{,}0006t - 0{,}788 \text{ (*)},$$

qui se rapporte aux acides pour lesquels d est compris entre 1,60 et 1,75. Pour remonter ensuite à la quantité d'acide monohydraté contenue dans l'acide primitif, il suffirait de multiplier le poids de l'acide étendu d'eau par la valeur de a.

Voyons d'ailleurs le degré d'approximation qu'on obtient. Se base-t-on sur la densité de l'acide dilué, qui pourra être évaluée au moyen d'un bon aréomètre de Baumé divisé en dixièmes; une méprise d'un dixième de degré n'occasionnera, dans la détermination de l'acide réel, qu'une inexactitude de 2 pour 1000. Prendra-t-on, au contraire, comme base la densité de l'acide non étendu; une erreur d'un dixième de degré au-dessous de celui que marque l'acide complétement concentré amènera, dans l'estimation de l'acidité, une erreur s'élevant au delà de $2\frac{1}{2}$ pour 100.

A la différence de 1 degré de Baumé correspond, pour les acides très-concentrés, une différence de 10 à 11 pour 100 dans la proportion d'acide réel. Or, que l'on songe avec quelle facilité une différence de 1 degré aréométrique peut s'introduire par erreur ou bien passer inaperçue par suite, soit de l'incorrection de l'instrument, soit de l'inat-

---

(*) Nous rappellerons que, dans cette équation qui dérive immédiatement de celle dont il est question, page 343,

a représente la proportion d'acide sulfurique concentré contenu dans 1 partie d'acide étendu;

d la densité de celui-ci;

t la température à laquelle la densité d aura été observée.

tention de l'opérateur, soit de l'influence non corrigée des variations de température, soit des impuretés du produit; et aussitôt l'on comprendra à quel point pourront différer les uns des autres des acides sulfuriques regardés comme de degré identique.

Le bas prix du produit rend ces considérations peu importantes sous le point de vue exclusif du commerce dont il est l'objet. Mais leur importance s'accroît à l'occasion d'autres matières dont l'acide en question s'emploie à déterminer la valeur, telles que l'alcali et le borax. Il m'est arrivé, par exemple, tantôt d'être consulté sur des potasses auxquelles des expérimentateurs, tous également de très-bonne foi sans nul doute, assignaient des degrés alcalimétriques fort différents, tantôt de voir des industriels distingués témoigner la surprise que leur occasionnaient des soudes dont le degré, selon leurs essais, dépassait considérablement le maximum fixé par la théorie. La cause de ces résultats inattendus ne gisait pas ailleurs que dans l'inexactitude de la composition attribuée à l'acide sulfurique d'épreuve. Par la même raison, le commerce, autant du moins que j'ai eu l'occasion d'en juger, suppose ordinairement aux potasses et aux soudes une valeur alcaline notablement supérieure à celle qui découlerait d'analyses exactes.

Je ferai encore une dernière observation. Dans nos tableaux des pages 339 et 341, les nombres qui représentent les proportions d'acide concentré concernent l'acide au maximum de concentration établi par la théorie, c'est-à-dire l'acide monohydraté.

Or, comme l'acide sulfurique du commerce est toujours plus aqueux, ces nombres, pour s'appliquer à l'acide concentré du commerce, auront besoin d'être modifiés; il est évident qu'ils devront être accrus.

Les bons acides du commerce contiennent ordinairement environ 5 pour 100 d'eau en excès; si l'on veut prendre

cette composition pour point de départ, si l'on veut considérer l'acide commercial ordinaire comme renfermant les $\frac{95}{100}$ de son poids d'acide à un seul équivalent d'eau, la proportion d'acide monohydraté devra être multipliée par $\frac{100}{95}$ pour exprimer celle d'acide ordinaire. Il en résultera, par exemple, les correspondances suivantes :

DEGRÉ ARÉOMÉTRIQUE.	DENSITÉ.	LA TEMPÉRATURE ÉTANT 0 degré.		LA TEMPÉRATURE ÉTANT 15 degrés.	
		Acide monohydraté.	Acide ordinaire.	Acide monohydraté.	Acide ordinaire.
		p. 100	p. 100	p. 100	p. 100
30,0	1,262	31,6	33,2	34,8	36,6
40,0	1,383	47,2	49,7	48,4	50,9
50,0	1,530	61,4	64,7	62,6	65,9
55,0	1,615	68,9	72,5	70,0	73,7
60,0	1,711	76,9	80,9	78,0	82,1
65,0	1,819	87,4	91,5	89,6	94,3
65,5	1,830	89,1	94,8	91,8	96,6
65,8	1,838	90,5	95,2	95,0	100,0

NOTICE SUR UN HYDRATE NATUREL D'ACIDE SILICIQUE VENANT D'ALGER ;

PAR M. SALVÉTAT.

M. Denuelle, habile fabricant de porcelaines, m'a remis, pour être analysée, une substance particulière qui existe, en grande abondance, dans les environs d'Alger, et dans laquelle on avait cru reconnaître les caractères du kaolin.

Les propriétés physiques et chimiques de cette matière établissent une différence notable entre elles et les terres à porcelaines; elles m'ont paru mériter un examen complet. C'est le résultat des essais auxquels je me suis livré, que je vais faire connaître.

Cette matière est pulvérulente, friable, d'une ténuité et

d'une légèreté excessives, se répandant en poussière à la moindre agitation de l'air; elle n'est pas savonneuse au toucher comme l'est le kaolin; elle ne fait point pâte avec l'eau comme cette dernière terre. Elle est infusible à la flamme du chalumeau, ainsi qu'à la haute température des fours à porcelaines de Sèvres; elle s'y altère cependant, perd sa blancheur, devient grisâtre, et se contracte beaucoup. Une chaleur rouge ménagée lui fait prendre une teinte rosée due à quelques parties ferrugineuses étrangères à sa constitution.

Séchée à une température de + 16 degrés, et chauffée dans le tube fermé, elle abandonne de l'eau, mais elle en retient encore une quantité notable à la température de + 100 degrés : elle ne perd toute son eau que quand on la soumet à une chaleur beaucoup plus intense.

Le sel de phosphore ne paraît pas l'attaquer; il reste un volumineux squelette de silice : la soude, la potasse caustique, ainsi que leurs carbonates, la dissolvent lentement à froid, rapidement à chaud en presque totalité; le résidu ne pèse que les 0,10 du poids de la masse employée. La calcination ne lui enlève pas cette propriété. Cette réaction caractéristique la sépare nettement des kaolins et des autres matières argileuses.

Calcinée au rouge, elle subit une perte de poids notable, et se fond facilement avec quatre fois son poids de carbonate de soude sec. La dissolution, séparée de la silice (0,8648), ne contient plus que de petites quantités de chaux, d'alumine et d'oxyde de fer. Je me suis assuré aussi qu'elle contient de légères proportions d'alcali, et des traces de magnésie.

Ces essais indiquent que ce minéral est essentiellement composé de silice et d'eau. La silice y est à l'état de silice soluble dans les alcalis. Elle comporte, mais comme mélange accidentel, une petite quantité de sable et d'argile; j'ai

cherché à déterminer dans quelles proportions se trouvent réunis l'acide silicique et l'eau.

Analyse.

Un gramme de matière, préalablement séchée à + 16 degrés, a été soumis, jusqu'à ce que le poids restât constant, à une température de + 100 degrés. La perte notée a été de $0^{gr},0436$. Portée au rouge, elle a encore perdu 0,0464. Une détermination directe de la perte totale éprouvée de + 16 degrés au rouge, avait amené une diminution de poids de 0,0906.

La matière rougie a été fondue avec quatre fois son poids de carbonate de soude sec; la silice, séparée par les procédés ordinaires, a été rougie, puis pesée; elle représentait la somme des silices soluble et insoluble (à l'état de quartz et combinée à l'alumine pour former l'argile) que la substance renfermait. La dissolution acide, débarrassée de la silice, a été soumise au traitement ordinairement employé pour isoler et doser séparément la chaux, l'alumine et l'oxyde de fer. L'alcali a été dosé par différence avec la perte.

Pour effectuer la séparation de la silice soluble de la silice insoluble, $0^{gr},5$ ont été traités par la potasse pure; il n'est resté qu'un faible résidu brun pesant $0^{gr},05$, composé de sable et d'argile impure. La liqueur alcaline, évaporée après neutralisation, et filtrée, a donné un dépôt de silice pure pesant 0,40, et représentant les 0,80 de la masse totale; on les a retranchés des 0,8648 de silice obtenus dans l'attaque au carbonate de soude; les 0,0648 qui font la différence représentent la silice appartenant à l'argile et au sable mêlés accidentellement au minéral.

Afin de déterminer l'eau appartenant à l'argile, j'ai traité 4 grammes de matière séchée à + 16 degrés par la soude caustique, et j'ai laissé sécher le résidu à + 16 degrés jus-

qu'à ce qu'il ne perdît plus de son poids ; $0^{gr},12$ de ce résidu ainsi desséchés ont perdu de + 16 à + 100 degrés, 0,004, et de + 100 degrés au rouge, 0,006 : $0^{gr},11$ d'argile sèche correspondent donc à 0,01 d'eau qu'il convient de partager entre l'eau expulsée à + 100 degrés et celle chassée au rouge dans les proportions de 4 pour la première, à 6 pour la seconde.

En tenant compte de ce partage de l'eau, on met, ce me semble, en évidence la véritable constitution du minéral d'Alger. Les résultats de l'analyse deviennent alors :

				Rapports. Matière séchée	
			Oxygène.	à + 100°	à + 16°.
80	Silice gélatineuse . . .	80,00	43,34	12	6
9	Eau perdue de + 100 degrés au rouge. . .	4,04	3,58	1	1
	Eau perdue de + 16 à 100 degrés.	3,96	3,41	1	
	Eau combinée à l'argile.	1,00			
11	Silice insoluble.	6,48			
	Alumine.	1,41			
	Oxyde de fer.	0,55			
	Chaux.	0,56			
	Magnésie.	traces.			
	Potasse, soude et perte.	2,00			

En négligeant ce qui est étranger au minéral, tout ce qu'il est possible de lui enlever par une dissolution alcaline, on voit que la composition devient très-simple, et qu'elle peut être représentée, aussi bien que les substances de cette nature permettent de le faire, par les formules :

$\ddot{S}i^2\dot{H}$ lorsqu'elle a été simplement séchée à + 16 degrés;

$\ddot{S}i^4\dot{H}$ quand la dessiccation a été poussée jusqu'à 100 degrés.

Ces formules, traduites en centièmes, donnent, en supposant le poids de l'équivalent de l'hydrogène = 12,5, d'après M. Dumas, et celui du silicium = 266,8, d'après M. Pelouze :

	Calculé.		Trouvé.	
4 at. d'acide silicique.	2267,2	90,970	80,00	90,91
1 at. d'eau.........	112,5	4,515	4,04	4,59
1 at. d'eau.........	112,5	4,515	3,96	4,50
	2492,2	100,000	88,00	100,00

La composition chimique qui précède est celle de ces remarquables amas de silice gélatineuse et terreuse dont M. Fournet a signalé l'existence à Ceyssat et dans les environs de Randan, département du Puy-de-Dôme. Les caractères physiques donnés par M. Fournet se confondent avec ceux du minéral d'Alger. L'analyse que ce célèbre géologue en a faite, et que je reproduis ici, rend complète l'identité de ces deux substances :

Eau, acide carbonique, matières organiques.	10,00
Silice gélatineuse.........................	87,20
Alumine et oxyde de fer..................	2,00
Sable par décantation.....................	0,80
Chaux, magnésie, etc.....................	Traces.
	100,00

Il est évident que ces deux minéraux sont essentiellement composés du même hydrate d'acide silicique, et je proposerais de les classer sous la désignation commune de *randanite,* admise déjà pour dénommer le minéral de Randan.

La randanite serait donc un hydrate défini d'acide silicique renfermant 2 *atomes d'acide silicique pour* 1 *atome d'eau,* et pouvant abandonner, à la température de + 100 degrés, un demi-atome d'eau, pour se transformer en un nouvel hydrate composé de 4 *atomes d'acide silicique pour* 1 *atome d'eau.*

L'existence de l'hydrate $\dddot{Si}^2\dot{H}$ a été récemment signalé

par M. Doveri, qui l'a obtenu artificiellement en séchant à + 100 degrés un hydrate $\ddot{Si}\dot{H}$, qu'on obtient facilement par précipitation, en décomposant soit une dissolution de silicate alcalin par l'acide chlorhydrique, soit du fluorure de silicium par l'eau. Il est à présumer cependant que l'hydrate de M. Doveri, et celui dont j'indique l'existence dans la randanite, ne sont qu'isomères : il est vrai qu'ils se dissolvent également dans une dissolution alcaline; mais le premier supporte bien une température de + 100 degrés sans s'altérer; le second, au contraire, s'y détruit et se transforme en un nouvel hydrate $\ddot{Si}^4\dot{H}$, en perdant un demi-atome d'eau.

Quoi qu'il en soit, il me paraît utile de signaler, dès à présent, un rapprochement curieux entre ces hydrates d'acide silicique qui, pour une même quantité d'eau, renferment des quantités d'acide qui sont entre elles comme 1, 2, 4, et la série remarquable des éthers siliciques dont on doit la découverte à M. Ebelmen :

SiO^3, HO, silice précipitée séchée dans le vide,
$SiO^3\,3(C^4H^5O)$, éther protosilicique;
$2(SiO^3)HO$, randanite séchée à + 16 degrés,
$2(SiO^3)\,3(C^4H^5O)$, éther bisilicique;
$3(SiO^3)\,HO$, hydrate inconnu,
$3(SiO^3)\,3(C^4H^5O)$, éther inconnu;
$4(SiO^3)HO$, randanite séchée à + 100 degrés,
$4(SiO^3)\,3(C^4H^5O)$, éther quadrisilicique.

Il est digne de remarque que la silice anhydre, obtenue par la calcination des hydrates, conserve sa solubilité dans les alcalis caustiques et carbonatés; celle, au contraire, obtenue par la combustion des éthers siliciques est aussi insoluble que le quartz. Cette propriété prouverait que, dans ces deux séries, le silicium n'est pas sous la même modification.

J'espère pouvoir incessamment poursuivre quelques re-

cherches que j'ai entreprises pour éclairer l'histoire des silicates contenant soit la silice soluble, soit la silice insoluble.

J'ai cherché à reproduire artificiellement l'hydrate d'acide silicique que contient la randanite d'Alger, en variant les circonstances de la précipitation; mais jamais je n'ai pu obtenir d'autre hydrate que celui de M. Doveri. Ce fait me paraît important; car l'examen microscopique de la silice pulvérulente de Ceyssat et de Randan a permis à M. Dufrénoy d'attribuer à des infusoires l'origine de ces amas siliceux, et il est probable que le microscope fera reconnaître la même cause aux dépôts de randanite d'Alger.

Cette observation révélerait un fait qui ne sera peut-être pas sans intérêt au point de vue de la physiologie; c'est que, si les animaux à charpente osseuse élaborent la chaux qu'ils absorbent, et la déposent sous l'influence de l'organisme animal, sous la forme d'un phosphate de chaux de composition particulière et constante, ne se produisant ailleurs que dans des circonstances rares; de même les infusoires, qui seuls possèdent la propriété d'assimiler la silice, déposeraient cette substance sous une forme invariable, et toujours avec une composition identique qui n'aurait pu, jusqu'à présent, être obtenue dans les laboratoires.

NOTE

Sur l'influence du magnétisme sur le pouvoir rotatoire de quelques corps;

PAR M. CH. MATTEUCCI.

J'ai employé dans ces recherches l'appareil très-connu en France, imaginé par M. Rumkorff, avec une pile de Grove de 8 ou 10 éléments. J'ai voulu étudier d'abord quelle influence exerçait, sur les expériences très-connues de M. Faraday, l'état de compression du corps soumis à

l'action magnétique, et traversé par le rayon polarisé. J'employais, pour comprimer ce corps, la pince très-connue pour répéter les expériences de Brewster et de Sœbed, dans laquelle j'avais remplacé, par deux plans d'acier, les lames courbées qui y sont ordinairement, afin d'obtenir une compression plus uniforme pour toute la longueur. J'avais fait préparer des pièces cubiques de différents corps transparents, tels que le crown, le flint, le spath calcaire, le quartz, etc. Je devais à l'amitié de M. Faraday d'avoir pu opérer sur un beau morceau de son verre pesant; j'ai trouvé, comme tous ceux qui ont travaillé sur ce sujet, que l'action du magnétisme sur les corps polarisés est nulle, en employant les corps doués de la double réfraction. J'ai également soumis ces corps à l'action du magnétisme, après les avoir plus ou moins comprimés; mais le résultat a été le même que sans la compression.

En soumettant à cette expérience le morceau de crown, on trouve que, lorsqu'il est comprimé, il n'y a plus alors de rotation sensible dans le rayon polarisé par la présence du magnétisme; avec le flint, et surtout avec le verre pesant, l'influence de la compression devient remarquable.

Pour mesurer exactement la rotation du rayon polarisé, j'ai employé avec avantage la double lame de quartz de M. Soleil. Voici l'expérience décrite avec quelques détails : Je commence par m'assurer que, quelle que soit la direction du courant qui parcourt l'électro-aimant, la déviation du rayon polarisé, qui a lieu tantôt à gauche, tantôt à droite de l'observateur, suivant cette direction, est la même. Ayant toujours l'appareil à zéro et le circuit ouvert, je comprime la pièce de verre pesant jusqu'à un certain point : on voit alors apparaître des couleurs différentes dans les deux images, et je tourne l'appareil jusqu'à me remettre à zéro, ayant toujours le verre comprimé. En faisant passer le courant, la rotation a lieu immédiatement; mais elle n'est plus la même à droite ou à gauche, suivant la direc-

tion du courant, et la différence dépend évidemment de la compression. Si, à la suite de la compression, on a dû tourner l'appareil pour le remettre à zéro, sur la droite ou sur la gauche, la déviation que le magnétisme produit est plus forte si elle s'opère dans le sens dans lequel on a dû tourner l'appareil à la suite de la compression, que dans le sens opposé.

La différence est très-remarquable : en agissant avec le verre pesant comprimé, j'ai trouvé une rotation qui était de 5 à 6 ou 8 degrés dans un sens, et qui n'était que de 3 ou 4 dans le sens contraire. Aussitôt que la compression cessait, les deux rotations devenaient exactement les mêmes. Ces résultats se vérifient également avec le flint, quoique d'une manière moins distincte.

Il faut ajouter que la différence de la rotation dans les deux sens par le magnétisme sur le verre comprimé varie suivant que la rotation développée par la seule compression est plus ou moins grande que celle produite par le magnétisme sur les verres non comprimés.

La rotation maximum, qui a lieu avec le verre comprimé, est plus grande que celle qui a lieu sans la compression, si la rotation produite par la compression est moindre que celle que le magnétisme développe sur les verres non comprimés, et *vice versâ*.

Un autre fait, qui me semble aussi de quelque importance, consiste à avoir trouvé que la rotation produite par le magnétisme sur le verre pesant, ou sur le flint, augmente considérablement avec la température de ces pièces. En employant toujours le même courant, j'ai trouvé une rotation qui était presque double en opérant sur le verre pesant qui avait, à peu près, la température de l'huile bouillante. La rotation redevenait la même quand le corps était refroidi.

Évidemment ces deux faits prouvent la relation des phénomènes découverts par Faraday, avec la condition moléculaire des corps soumis à l'expérience, et il me semble

qu'ils doivent jeter quelque lumière sur le défaut de pouvoir rotatoire par l'action magnétique des corps doués de la double réfraction.

J'achèverai cette Note avec l'exposition de quelques résultats obtenus sur ces mêmes sujets, et qui, quoique négatifs, me semblent de quelque importance. Malgré un grand nombre d'expériences, j'ai dû conclure qu'il n'y avait pas d'action sensible entre les corps diamagnétiques : ainsi les phénomènes diamagnétiques présentés par une aiguille de bismuth, en présence d'un électro-aimant très-fort, étaient les mêmes en présence d'un autre corps diamagnétique ou sans cette présence.

J'ai trouvé également que la disposition des lignes nodales produites sur une plaque de fer, par les différents sons qu'on lui faisait rendre, n'était pas le moins du monde modifiée par la présence d'un fort électro-aimant.

Enfin j'ai mis tous mes soins à étudier si l'action diamagnétique, mesurée sur le nombre des oscillations d'une aiguille de bismuth en présence d'un électro-aimant, était modifiée par la présence des gaz ou de l'air atmosphérique. Je suis parvenu à avoir mon aiguille, suspendue par un fil de cocon, dans une petite boule de verre qui était soufflée à l'extrémité supérieure d'un tube de verre. De cette manière, en tenant la boule serrée entre les deux pôles de l'électro-aimant de Rumkorff, je pouvais compter les oscillations de mon aiguille en la faisant osciller, soit dans le vide barométrique, soit dans l'air, soit dans d'autres gaz. J'ai trouvé les mêmes résultats dans tous les cas, de sorte qu'il me semble impossible de pouvoir s'expliquer les phénomènes du diamagnétisme par l'action du magnétisme, qui serait plus fort sur les gaz que sur les corps qui ont été appelés *diamagnétiques*.

NOTE

Sur la matière phosphorescente des poissons et sur la phosphorescence de la mer;

PAR M. CH. MATTEUCCI.

J'ai pensé qu'il pourrait être de quelque intérêt pour les physiologistes de connaître quelques nouvelles expériences que j'ai eu occasion de faire sur ce sujet, pendant mon séjour sur la côte de la Méditerranée, dans l'été de 1847.

La lumière des poissons phosphorescents persiste longuement et sans aucune diminution sensible dans des gaz qui ne contiennent pas la moindre trace d'oxygène, et dans lesquels le phosphore ordinaire ne luit pas. Les gaz employés dans ces expériences sont l'hydrogène, l'azote et l'acide carbonique. J'ai prouvé, par une expérience très-nette, que la lumière des poissons n'est pas due à du phosphore. En plongeant dans l'air contenu dans un flacon, où il y a une très-petite trace d'éther sulfurique, le phosphore s'y éteint immédiatement, tandis que la matière phosphorescente continue à y luire.

En agitant des poissons phosphorescents dans l'eau, cette eau devient d'apparence laiteuse et très-lumineuse. En abandonnant cette eau à elle-même dans l'obscurité, la lumière disparaît petit à petit, en se retirant en quelque sorte vers la surface, où elle cesse entièrement. A la moindre agitation de cette eau, elle devient brillante comme auparavant, pour cesser de nouveau de la manière que nous avons dit. J'ai mis de cette eau phosphorescente dans un long tube de verre, en y versant dessus de l'huile, qui formait une couche de presque 1 mètre de longueur. La lumière a disparu, comme à l'ordinaire, avec le repos, pour reparaître de suite avec l'agitation. J'ai aussi introduit une

certaine quantité de cette eau lumineuse dans le vide d'un baromètre, et les mêmes phénomènes se sont présentés. Également l'eau phosphorescente luit dans les gaz privés d'oxygène, comme les poissons phosphorescents. Il y a pourtant une différence entre l'eau et les poissons phosphorescents, qui mérite d'être notée : en agitant plusieurs fois de suite l'eau lumineuse, ou dans le vide, ou dans les gaz privés d'oxygène, la lumière s'affaiblit considérablement, et à la fin elle cesse.

Je rapporterai encore une expérience, qui pourra servir à expliquer la nature de ces phénomènes. Lorsqu'on met un poisson encore vivant dans un gaz privé d'oxygène, on trouve que, même après plusieurs jours, il n'est pas devenu phosphorescent; et, ce qui est encore plus extraordinaire, remis dans l'air après ce temps, il n'y donne plus de lumière. Il faut ajouter encore que ce poisson ne présente pas les phénomènes de la putréfaction ordinaire. L'eau lumineuse doit sa propriété à une matière qui y est suspendue : en effet, par la filtration, elle laisse sur le filtre la matière lumineuse. Toutes les solutions acides et alcalines, l'alcool et l'éther sulfurique, détruisent promptement la phosphorescence du poisson. A 2 degrés ou 3 degrés au-dessus de zéro, la phosphorescence du poisson cesse, pour reparaître, quoique moins brillante, à la température ordinaire; dans quelques cas je l'ai vue disparaître entièrement. De même entre + 38 degrés et 40 degrés centigrades, la phosphorescence cesse pour toujours.

On serait disposé à conclure, de ces expériences, que la lumière des poissons phosphorescents est due à une substance qui se développe dans la putréfaction, et qui exige pour cela la présence de l'oxygène, mais qui luit indépendamment de l'oxygène, et par une action presque physique.

Je dirai, enfin, qu'en étudiant la phosphorescence de la mer, j'ai trouvé qu'elle se comportait, en général, comme celle des poissons, avec ces deux différences notables : en

refroidissant l'eau de la mer à + 3 ou 4 degrés centigrades, la lumière des points brillants devient plus vive et plus persistante; en jetant de l'ammoniaque, de l'alcool, des acides sur l'eau de la mer, elle devient très-lumineuse : c'est même une expérience très-jolie à voir. Ces deux résultats peuvent faire croire, comme c'est du moins à ma connaissance, l'opinion générale des physiologistes, que la phosphorescence de la mer et celle des poissons ont une origine différente.

SIXIÈME ET SEPTIÈME MÉMOIRES SUR L'INDUCTION;

PAR M. ÉLIE WARTMANN (*).

§ XVIII. — L'INDUCTION AFFECTE-T-ELLE LES PROPRIÉTÉS ACOUSTIQUES DES CORPS ÉLASTIQUES ?

165. J'ai publié il y a deux ans (1) des recherches expérimentales sur les *causes* des sons produits par les courants électriques discontinus dans des fils métalliques. On peut envisager ce phénomène sous d'autres faces, et se demander si une induction électrique *permanente* détermine chez les molécules des corps sonores un changement d'élasticité qui se traduise par des modifications appréciables dans leurs propriétés acoustiques. Les essais suivants ont été entrepris dans le but de résoudre cette question.

(*) *Voyez* les premier, deuxième et troisième Mémoires, tome XIX, pages 257, 281 et 385; le quatrième Mémoire, tome XXII, page 5; et le cinquième Mémoire, tome XXIV, page 213. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série.)

(1) *Archives des Sciences physiques et naturelles*, tome I, page 419. Dans la séance du 8 mai dernier, M. Wertheim a présenté à l'Académie des Sciences de Paris un nouveau travail dont les conclusions relatives aux courants continus sont identiques avec celles que je formulais alors sur les effets des courants discontinus. Voyez l'*Institut* du 10 mai, n° 749; *Comptes rendus*, tome XXVI, page 505.



166. On a choisi un disque de $0^m,198$ de diamètre, et épais de $0^m,0018$, faisant partie d'un banc de plaques de Marloye. Ce disque a été travaillé avec tout le soin que cet habile artiste apporte aux instruments qu'il fabrique : sa texture est remarquablement homogène, et les figures acoustiques, formées de diamètres ou de circonférences concentriques, s'y dessinent avec une extrême netteté. On l'a revêtu d'une épaisse couche de vernis à la gomme laque sur sa face inférieure; et, après avoir fortement électrisé cette sorte d'électrophore, on a entretenu la charge au moyen d'une bonne machine. Quand on excita dans la plaque des vibrations normales avec un archet, on trouva que le ton fondamental avait changé, et que les figures s'obtenaient avec plus de difficulté. Toutefois il fut impossible de découvrir la moindre différence dans son état sonore, suivant qu'elle était ou n'était pas électrisée.

167. Un disque de verre de $0^m,135$ de diamètre, et de $0^m,002$ d'épaisseur, a été garni sur ses deux faces d'une armature circulaire de feuille d'étain, dont le diamètre mesure $0^m,117$. Ce condensateur plan a été pincé, par son milieu, entre deux mâchoires isolantes. On a déterminé son ton fondamental et les tons qui correspondaient à divers modes de subdivisions nodales. Puis on a répété les mêmes expériences après avoir électrisé la face inférieure, l'autre étant mise en relation avec le sòl. Le fluide dissimulé sur celle-ci n'a exercé aucune influence sur les qualités musicales de la plaqu e.Le seul effet qui témoignât de sa présence était une répulsion des granules de sable au point fixe vers la commune intersection des diamètres.

168. Un fil de fer, long de 1 mètre, a été tendu sur un monocorde. Il occupait l'axe d'un tube de verre, sur lequel on avait enroulé un épais fil de cuivre recouvert de soie, et engagé dans le circuit d'une pile de cinq paires de Grove (139). Les sons transversaux et longitudinaux de la

corde sont demeurés les mêmes qu'avant l'action du courant.

169. Une corde de laiton, disposée sur le sonomètre parallèlement à la première, a été mise exactement à l'unisson avec elle. On a placé dans le voisinage du fil de fer un électro-aimant animé par les cinq paires. Toutes les fois que l'instrument a été arrangé de manière que l'attraction de ses pôles ne pût fléchir le fil, celui-ci s'est comporté comme la corde de laiton. L'absence de battements lorsqu'on les faisait résonner ensemble en était la preuve.

170. Dans l'expérience précédente, l'induction se répartissait sur une grande longueur. On pouvait craindre dès lors que son effet se trouvât amoindri sur les portions nodales ou ventrales du fil. J'ai donc répété ces essais avec des cordes de $0^m,20$ seulement, en cuivre et en fer. Afin d'empêcher toute déformation temporaire ou permanente résultant des différentes tractions auxquelles on les soumettrait, j'ai fait usage pour les tendre d'un artifice mécanique usité dans la suspension des fils des rhéomètres. Il consiste en un écrou mobile agissant sur une vis terminée par un prisme carré qui glisse dans une pièce creuse et fixe, de même section. La corde métallique était liée, d'une part, à un talon invariable, de l'autre à l'extrémité du prisme opposé à la vis. Elle coïncidait avec l'axe d'une bobine dont la longueur est de $0^m,1$, le diamètre extérieur de $0^m,032$, et qui est percée d'une ouverture de $0^m,011$ dans laquelle on a logé onze cylindres de fer-blanc concentriques, fendus suivant une génératrice et isolés les uns des autres. On a fait vibrer transversalement, au moyen de l'archet, chaque fil tantôt à l'état naturel, tantôt sous l'intense induction de la pile de Grove, sans jamais trouver de différence dans le son musical. L'épreuve a été reproduite à différents degrés de tension des cordes, et en leur

faisant rendre une nombreuse série d'harmoniques. Le résultat n'a jamais varié.

171. J'ai ensuite opéré sur des lames métalliques placées près d'un appareil magnétique dont l'induction pouvait se faire sentir successivement dans toutes leurs tranches. Dans ce but je me suis procuré trois disques, l'un d'acier trempé, un autre d'acier non trempé, et le troisième de fer doux. Leur diamètre est de $0^m,198$, leur épaisseur de $0^m,0018$. On les fixe à tour sur un barreau de verre, maintenu vertical par un pied convenable. Au-dessus de la plaque, et à une distance variable, à volonté, on dispose l'aimant qui est pourvu d'une tige d'acier verticale placée dans le prolongement de l'axe géométrique du barreau, et parallèlement aux branches du fer à cheval. Cette tige se termine par une vis sans fin, dans laquelle engrène une roue dentée qu'on manœuvre avec une manivelle. L'une des extrémités du fil de l'électro-aimant est liée à la tige, tandis que l'autre est soudée à une rondelle de cuivre qui entoure un disque isolant de bois, porté par l'axe. Cette simple disposition permet de faire passer sans interruption le courant de la pile de Grove dans ce fil, quelle que soit la vitesse de rotation imprimée à l'aimant. Il suffit, pour cela, d'employer comme pôles voltaïques deux ressorts de cuivre, dont l'un presse contre l'axe d'acier, et l'autre contre la rondelle.

172. Les trois disques, étant diversement élastiques, rendaient un son fondamental différent, malgré l'égalité de leurs dimensions. L'électro-aimant exerçait sur eux, à une distance de 2 à 6 millimètres, une attraction si énergique, qu'il fallut recourir à une pression énorme contre leur support pour la vaincre entièrement.

173. Après avoir saupoudré de sable très-sec la plaque à étudier, et déterminé les sons correspondants à divers modes de vibration indiqués par des figures acoustiques, on a recherché si l'influence magnétique est capable de

modifier ces sons. Ici encore, tous les résultats ont été négatifs. La seule différence d'action de l'aimant, suivant qu'il était immobile ou qu'il tournait avec une rapidité quelconque, s'est bornée à une légère irrégularité des lignes nodales, uniquement produite par les courants d'air.

174. Lorsqu'on remplaçait le sable siliceux par de la fine limaille de fer, les phénomènes sonores étaient encore les mêmes, quoique plus étouffés. La limaille étalée dans le voisinage des pôles s'accumulait contre eux dès que le courant électrique était établi, et finissait par rendre presque impossible le mouvement giratoire de l'aimant.

175. Ces expériences ont été répétées en rendant discontinu le passage de l'électricité. Alors on entend les chocs moléculaires étudiés par plusieurs physiciens. Avec un commutateur à mercure dans le circuit de la pile qui anime l'aimant, les lames de fer doux deviennent le siége de sons assez intenses pour qu'un grand nombre de personnes puissent les entendre simultanément.

176. Enfin j'ai tenté d'induire à la fois de l'électricité de tension et du magnétisme dans les disques d'acier et de fer. A cet effet, le barreau qui les supporte a été placé au centre d'un tube de verre de $0^m,02$ de diamètre, auquel on a fixé un cercle horizontal en bois, de $0^m,18$ de diamètre sur $0^m,018$ d'épaisseur. Ce cercle, recouvert entièrement d'étain en feuille, communique avec une bonne machine électrique. Parallèle à la surface qu'on fait vibrer, il en est aussi rapproché que possible sans que l'étincelle puisse jaillir sur elle. Les propriétés acoustiques des trois disques sont demeurées indifférentes à cette nouvelle action. La plaque d'acier trempé avait acquis un magnétisme permanent qui n'a point interféré avec ses propriétés musicales.

177. Il résulte de ces expériences, que l'induction électrique ou magnétique n'a pas d'action *appréciable* sur l'élasticité de divers corps sonores, tels que le verre, le cuivre, le laiton, le fer doux et l'acier trempé ou recuit. Le nombre

des vibrations exécutées par eux dans l'unité de temps demeure la même. Mais cette conclusion ne doit probablement pas être acceptée d'une manière trop absolue. Il se pourrait que des causes d'induction extrêmement énergiques et très-durables déterminent une action qui, dans mes tentatives, a été trop faible pour être observée (1).

§ XIX. — Sur les relations de l'électricité avec les corps à l'état sphéroïdal et sur quelques propriétés de ces corps.

178. On connaît l'impossibilité dans laquelle se trouvent les liquides de mouiller des surfaces solides suffisamment échauffées, ou de se mêler, dans certains cas, à d'autres liquides portés à une haute température. La première observation exacte qui en ait été faite est attribuée à Eller; elle date de 1746 (2). Dix ans après, ce phénomène fut étudié par Leidenfrost, sous le nom duquel il est encore désigné (3). Dès lors une foule d'expériences peu connues ont été faites en Allemagne (4), puis l'Italie (5) et la

---

(1) M. G. Wertheim a trouvé qu'aucune modification d'élasticité n'est sensible dans un fil de fer ou d'acier qui occupe le centre d'une bobine électromagnétique quand le courant ne l'a traversée que pendant peu de temps. Suivant cet ingénieux expérimentateur, l'aimantation n'agit pas directement sur l'élasticité, mais produit un nouvel arrangement moléculaire. (*Annales de Chimie et de Physique*, tome XII, page 623.)

(2) *Histoire de l'Académie de Berlin*, 1746, page 42.

(3) *De aquæ communis nonnullis qualitatibus*; Duisburg, 1756.

(4) Citons entre autres : Ziegler, *Specimen de digestore Papini*, 1765. — Link, *Beitræge sur Physik und Chemie*, n° II, page 11. — Kastner, *Tromsdorff's Journal*, tome XI, page 270.—Oerstedt, *Gehlen's u. Allgem. Journ.*, tome III, page 324. — Klaproth, *Scherer's Allg. Journal der Chemie*, t. VII, page 646, et *Journal de Physique*, 1802, page 62. — Döbereiner, *Schweig. Journ.*, tome XXIX, page 43. — N.-W. Fischer, *Poggend. Annal.*, t. XIX, page 514, et tome XXI, page 163. — Buff, *Pogg. Ann.*, tome XXV, p. 591. — A.-H. Emsmann, *Pogg. Ann.*, tome LI, page 444. — Frei, *Kastner's Archiv.*, tome IV, page 57. — Erdmann, *Journal für praktische Chemie*, tome X, page 334. — Bollger, *Eine Sammlung eigener Erfahrungen, Versuche und Beobachtungen*, n° XVIII; Francfort-sur-Mein, 1838.

(5) Bellani, *Giornale di Fisica di Brugnatelli*, 1808, page 779; *Giornale*

France (1) ont pris part à ces recherches qui ont récemment été renouvelées et fort étendues par M. Boutigny (2).

179. Je me propose d'examiner, dans ce Mémoire, les rapports du fluide électrique avec l'état sphéroïdal, rapports qui ne paraissent pas avoir attiré jusqu'ici l'attention des observateurs. En présence des théories incomplètes et souvent contradictoires par lesquelles on veut expliquer cette singulière condition des corps, il faut nécessairement accumuler de nouveaux faits afin de déterminer avec certitude le rôle des diverses forces qui la produisent.

180. J'ai commencé par quelques essais avec l'électricité de tension. L'appareil employé est bien simple. Il consiste en un support pourvu d'une tige mobile et terminée par un anneau sur lequel repose une capsule de platine assez épaisse, presque plane et d'un diamètre de $0^m,06$. Un autre support soutient, à l'extrémité d'un bras métallique, un fil de platine tordu sur lui-même et qui se recourbe inférieurement en une sorte d'œil ou de boucle allongée, peu ouverte, à $0^m,001$ de la capsule. Une chaîne, liée au bras, sert à mettre ce fil en relation avec l'armure extérieure d'une bouteille de Leyde.

181. Après avoir chauffé la capsule, on y projette quel-

---

di Fisica di Pavia, 1816; page 255; *Giornale dell' I. R. Istituto Lombarbo delle Scienze, Lettere ed Arti, e Biblioteca italiana*, 1844, page 193. — Belli, *Corso di Fisica*, tome I, page 96. — Belli e de Kramer, *Giornale dell' I. R. Istituto Lombardo*, 1844, page 192.

(1) Lambert, *Pyrométrie*, page 130. — Rumford, *Mémoires sur la chaleur*, page 93. — Pouillet, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXVI, page 5. — Baudrimont, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXI, page 319. — Laurent, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXII, page 327. — Le Chevallier, *Journal de Chimie médicale*, tome VI, page 539, et *Journal de Pharmacie*, tome XVI, page 666. — Dulong, *Journal de Pharmacie*, 1830. — Pelouze, *Journal de Pharmacie*, 1840, page 779. — Dumas, *Traité de Chimie appliquée aux arts*, tome I, page 32. — Person, *Comptes rendus*, tome XV, page 492.

(2) *Nouvelle branche de physique, ou Études sur les corps à l'état sphéroïdal*, 2e édition. Paris, 1847.

ques portions de liquide qui se rassemblent en une goutte *sphéroïdalisée* autour de l'œil. Alors on enlève la lampe et on approche rapidement de la surface inférieure de la capsule le bouton de la bouteille bien chargée. L'explosion détermine des effets différents, selon la nature du liquide et la température du vase où il est placé.

182. Portons d'abord la capsule à un degré de chaleur qui dépasse de beaucoup la limite indispensable à l'état sphéroïdal. Si l'on opère sur de l'eau pure, celle-ci n'est point traversée par la décharge, et sa forme unie ou rayonnée n'en éprouve aucune altération. L'étincelle, d'une couleur purpurine, ne pénètre dans le fil de platine qu'en dehors de sa partie immergée, en glissant sur la surface convexe de la goutte.

183. Lorsque la quantité de liquide a été extrêmement réduite par l'évaporation, tellement qu'il n'en subsiste plus qu'une gouttelette logée dans la partie inférieure de l'œil et suspendue au-dessus de la capsule, le fluide la projette mécaniquement jusque vers les bords, et on la voit redescendre aussitôt le long de la concavité du vase pour reprendre sa position première sur le fil.

184. Mais si la décharge est excitée à travers la capsule refroidie jusqu'à environ 200 degrés centigrades, elle agit d'une tout autre manière. La cause qui maintient l'eau distillée à l'état sphéroïdal étant devenue très-faible, la goutte passe subitement à l'état de liquide mouillant, et disparaît en totalité, ou au moins en très-grande partie, avec tous les caractères d'une brusque vaporisation.

185. Les mêmes expériences ont été répétées sur de l'eau rendue conductrice par l'addition d'un peu d'acide azotique. Si la température de la capsule est fort élevée (sans toutefois atteindre le rouge sombre), l'étincelle jaillit à travers la goutte qui n'en est sensiblement affectée, ni dans son état de giration ou de repos, ni dans son apparence limpide ou mamelonnée, ellipsoïdale ou étoilée.

186. Au contraire, si l'échauffement est voisin du minimum nécessaire à l'état sphéroïdal, l'électricité détruit cet état, et la goutte se gazéifie en exhalant des vapeurs acides.

187. Le second cas à étudier était celui de l'électricité dynamique. J'ai fait usage d'une pile de Grove de cinq grandes paires (139), médiocrement excitées et pourvues de rhéophores en platine.

188. En essayant d'abord l'eau distillée, on trouve qu'à l'état sphéroïdal, comme à froid, sa décomposition est nulle.

189. Si on lui substitue de l'eau acidulée, celle-ci est électrolysée quand les deux fils polaires arrivent dans la goutte sans toucher la capsule. Les bulles de gaz étant produites à une forte chaleur sont plus dilatées qu'à la température ordinaire, mais leur masse demeure vraisemblablement la même.

190. Quand on met un quelconque des électrodes en contact avec le vase, et qu'on plonge l'autre dans la goutte, il n'y a pas de décomposition, parce que *le courant ne passe pas* (1). Un rhéomètre placé dans le circuit démontre qu'il en est ainsi. Voilà une preuve excellente du caractère essentiel à l'état sphéroïdal, savoir que la goutte ne touche pas la surface échauffée. La couche excessivement mince et très-chaude qui l'en sépare n'est point conductrice. Il

(1) Depuis la rédaction de ces Notes, j'ai trouvé que M. Poggendorff a fait, en 1841, quelques expériences analogues. Il a montré qu'aucun courant ne s'établit lorsqu'on trempe une lame de zinc dans de l'acide sulfurique sphéroïdalisée, ou qu'on plonge simultanément dans de l'eau acidulée froide une lame de zinc amalgamé et un fil de platine chauffé au rouge. Pour qu'on ne pût attribuer ces résultats à des phénomènes unipolaires, l'habile physicien les a reproduits avec une machine magnéto-électrique de Saxton, pourvue d'un inverseur; les pôles de l'aimant se trouvaient liés à des fils de platine dont un était rougi par une lampe. (*Pogg. Ann. der Physik und Chemie*, tome LII, page 539.) — MM. Peltier, de Kramer et Belli ont fait plus tard la même observation. (BOUTIGNY, ouvrage cité, page 37.)

serait intéressant de chercher le rapport qui existe entre son pouvoir isolant et sa température, avec différents liquides placés sur des supports de natures diverses.

191. Lorsqu'un des rhéophores touche une portion quelconque de la capsule extérieurement au liquide, et que l'autre est enfoncé dans ce liquide jusqu'au contact du métal, le passage du courant s'établit, et la goutte s'évapore rapidement en produisant des bulles abondantes, accompagnées d'un certain frémissement sonore. Ce phénomène cesse dès que le circuit voltaïque est ouvert. Il se présente non-seulement lorsque l'extrémité du rhéophore appuie sur la capsule au-dessous du liquide qu'il traverse, mais aussi quand le contact a lieu en dehors de la surface inférieure de la goutte. Dans l'un et l'autre cas, les deux fils polaires peu épais s'échauffent sur une grande longueur, au point de n'être plus maniables avec les doigts. C'est le calorique ainsi dégagé qui est la cause des bulles de vapeur. On peut s'en assurer en enfonçant dans de l'eau pure sphéroïdalisée un fil d'argent très-massif. Peu d'instants après son contact avec la capsule, on voit se déterminer une ébullition qui résulte de sa conductibilité pour la chaleur (1). Ce phénomène a beaucoup d'analogie avec celui de la combustion de l'albumine sous l'influence de courants très-énergiques (139).

192. L'eau acidulée a été remplacée par du mercure, dont la conductibilité est encore plus grande. Contre l'assertion de Fischer, ce corps passe à l'état sphéroïdal pourvu qu'il soit réduit à de très-petites masses. Une goutte un peu grosse qui tombe sur une capsule de platine, à la température rouge sombre, bout d'abord d'une manière très-remarquable. Sa surface est sillonnée de mille rides qui lui enlèvent son aspect miroitant, et elle se vaporise avec rapidité en faisant entendre une sorte de crépitation. Tant

(1) Une remarque semblable est indiquée par M. Boutigny (ouvrage cité, pages 56, 70 et 105).



qu'elle est dans cet état, elle touche métalliquement le platine, car elle conduit le courant de la pile. Tout à coup la petite quantité de mercure qui reste recouvre son brillant poli : elle s'arrondit en une sphère presque géométrique, le bruit cesse et la vaporisation ne se continue qu'avec une grande lenteur. Alors la goutte est électriquement *isolée* de son support.

193. Il restait à examiner les courants discontinus. Pour étudier leur influence sur l'état sphéroïdal, j'ai produit avec les cinq couples de Grove des courants instantanés d'une extrême énergie dans une machine électro-électrique à rhéotome électromagnétique (1). Les extrémités du circuit induit aboutissaient à des fils de platine plongés dans de l'eau pure ou acidulée, à l'état sphéroïdal. Elle n'a subi aucun changement dans sa forme unie ou rayonnée. Les mêmes expériences, répétées au moyen de mon commutateur (**122**), ont donné des résultats semblables, quelle que fût la vitesse avec laquelle on interrompait le courant inducteur (2).

---

(1) Cet appareil, construit par M. Bonijol, démontre l'influence de l'état de clôture ou d'ouverture du circuit induit sur l'action du courant inducteur sur lui-même (§ IV). Tant que le circuit induit est ouvert, le ressort du rhéotome fait entendre un son aigu. Mais ce son s'abaisse immédiatement d'un demi-ton, d'une quinte, et même d'un intervalle de douzième dès que le circuit induit augmente par sa clôture l'attraction électromagnétique des cylindres de fer, qui occupent le creux de la bobine, sur le disque de fer doux fixé au-dessous du ressort. Cette variation dans le son musical mérite d'attirer l'attention des médecins qui font usage de la machine à secousses. La sensibilité nerveuse peut être tellement affaiblie chez certains paralytiques, qu'ils ne perçoivent pas distinctement le passage des courants induits instantanés. Avant de modifier les conditions de l'expérience, ou d'augmenter la puissance de sa pile [ce qui pourrait, dans des cas donnés (**143**), entraîner les plus fatales conséquences], le praticien devra s'assurer de la clôture réelle du circuit induit. A cet effet, il consultera le ton du son du rhéotome. Si la machine fonctionne avec un commutateur à mercure, il examinera la diminution d'éclat des étincelles, lors de la rupture du circuit inducteur (**36**).

(2) Le manque d'appareils suffisamment énergiques m'a empêché jusqu'à

194. Je passe à l'exposition de quelques expériences dans lesquelles l'électricité n'intervient pas et qui paraissent n'avoir pas encore été faites. Elles ne sont consignées ici qu'à cause de leur liaison avec les détails précédents et des applications pratiques dont elles seront peut-être susceptibles.

195. Cinq circonstances, au moins, ont une influence sur les phénomènes généraux de l'état sphéroïdal : la nature et la masse du liquide, la nature et l'épaisseur du solide qui le supporte, enfin le degré de chaleur auquel on le maintient.

196. A température égale, de l'eau pure sphéroïdalisée et réduite en gouttelettes sautille dans une cuiller d'argent avec plus d'énergie que sur une feuille de platine. Le sirop de sucre, également en petites sphères, rebondit plus sur le platine que l'eau pure.

197. On sait qu'une grande masse d'eau peut être portée à l'état sphéroïdal dans une épaisse capsule de platine. Lorsque la température est très-élevée, la forme d'étoile se produit bientôt et persiste longtemps. Si on baisse un peu la mèche de la lampe, on voit la goutte se soulever centralement et donner passage à une grosse bulle de vapeur, qui ne tarde pas à être suivie de plusieurs autres. Chacune de ces bulles est unique dans la masse. La forme du liquide n'est plus étoilée, mais allongée. La goutte tournoie comme autour d'un axe vertical passant par un des foyers de l'ellipsoïde. Une nouvelle diminution du feu entraîne parfois la cessation de ce mouvement giratoire : alors la goutte se présente comme une belle lentille biconvexe qui,

---

présent de tenter une expérience qui serait intéressante à divers égards. Il s'agirait de chercher si, à l'état sphéroïdal, les liquides se soumettent aux forces qui émanent des pôles d'un fort aimant. On connaît les belles découvertes de M. le professeur Plücker, de Bonn, sur les allongements axiaux ou équatoriaux que ces forces impriment aux figures primitives d'équilibre des liquides exposés à leur action dans les circonstances ordinaires. (*Poggend. Ann. der Physik und der Chemie,* tome LXXIII, page 549.)

par son immobilité et sa parfaite transparence, simule, à s'y méprendre, un verre de lunette.

168. Cette forme remarquable m'a suggéré l'idée de soumettre à une épreuve décisive et nouvelle une question encore controversée. On s'est beaucoup demandé si le calorique qui arrive à la goutte la traverse en rayonnant sans élever sa température, ou s'il est réfléchi par elle. Dans le premier cas, la réfraction, au sein d'une lentille, doit produire un foyer où la température sera certainement supérieure à celle des points avoisinants. Dans le second, cette lentille formera un écran circulaire derrière lequel la chaleur sera moins élevée que dans l'espace soumis aux radiations directes de la capsule. Pour décider entre ces alternatives, j'ai opéré avec de petits thermomètres ouverts par le haut et pourvus d'une échelle d'ivoire à graduations arbitraires. Leur tige passe par un épais disque de liége fixé dans le creux d'un entonnoir de verre, de telle sorte que leur boule fasse une légère saillie à l'extrémité du bec. L'instrument ainsi revêtu, et promené au-dessus d'une goutte large de $0^m,028$, démontre que celle-ci n'est point le siége d'une réfraction. Non-seulement il n'y a pas de foyer calorifique, mais la température croît à mesure qu'on s'élève au-dessus d'elle, à cause du rayonnement causé par les parties du métal qui ne sont pas cachées par le liquide. Ce rayonnement explique pourquoi la chaleur, près de la surface de la lentille, est beaucoup plus forte que dans son intérieur.

199. Les physiciens connaissent l'influence d'un son musical convenablement choisi sur la constitution d'une veine fluide : cette influence s'explique par la périodicité des variations qui s'établissent dans le diamètre de la veine à son origine. Un corps à l'état sphéroïdal est souvent en proie à des mouvements réguliers et périodiques qui lui impriment, en particulier, une forme étoilée. De nombreux essais m'ont prouvé que cette forme n'est nullement

changée par les pulsations sonores d'un diapason communiquant avec le support de la capsule, quoique ces pulsations soient assez énergiques pour déranger et faire glisser cette capsule.

200. Je termine par le récit de quelques essais qui me paraissent avoir une certaine importance pratique. M. Thury, mon préparateur pendant le semestre d'hiver, remarqua que l'eau répandue dans une capsule de cuivre chauffée ne s'y sphéroïdalise que pendant quelques secondes, et ordinairement pas du tout, quand la surface est recouverte de deutoxyde de cuivre. Je soupçonnai aussitôt que ce n'était point une propriété particulière à cet oxyde, mais bien un effet dû à l'état rugueux et hérissé de la surface, ainsi que M. Boutigny l'a remarqué (1). Des expériences directes ont montré que cette opinion est fondée.

201. Une capsule de platine a été recouverte à moitié d'une pâte formée d'oxyde de zinc et d'eau, puis portée au rouge sombre. Alors elle a présenté le curieux spectacle de deux surfaces, dont l'une, métallique et brillante, sphéroïdalisait instantanément l'eau pure qui ne se vaporisait plus qu'avec une extrême lenteur, tandis que l'autre, grenue et d'un beau jaune-serin, transformait non moins subitement en vapeur les gouttes d'eau qu'on y projetait.

202. Le carbonate de protoxyde de fer, réduit à l'état de peroxyde par la calcination, se comporte comme l'oxyde de zinc. La couleur et la nature chimique du dépôt ne jouent donc aucun rôle dans le phénomène.

203. Le rouge d'Angleterre, broyé à l'eau, couvre bien le platine, mais il n'empêche pas absolument l'état sphéroïdal de se produire. Son action paraît se borner à diminuer considérablement la durée de l'évaporation (2).

---

(1) Ouvrage cité, pages 48, 56 et 76.

(2) M. Muncke a déjà observé qu'une plaque de fer oxydée par son contact avec l'air à la température du rouge blanc, cesse de sphéroïdaliser l'eau qu'on y verse. (*Gehler's Phys. Worterbuch*, 2e édit., t. X, p. 490; 1841.)

204. L'oxyde rouge de manganèse, obtenu par la calcination prolongée du peroxyde, se place encore après le colcothar par sa moindre propriété destructive de l'état sphéroïdal. Humecté d'eau froide, il adhère beaucoup moins aux surfaces métalliques.

205. Le sirop de sucre incolore se sphéroïdalise facilement sur le platine. Les gouttes paraissent d'abord opaques, surtout si elles sont grosses, à cause d'une multitude de petites bulles de gaz qui les traversent. Puis elles acquièrent une admirable transparence, et demeurent fréquemment immobiles, semblables à des lentilles de verre presque sphériques. Enfin, quand le sirop est parvenu au maximum de concentration, il entre dans un violent état d'ébullition, sans toutefois s'étaler sur la capsule, ni la mouiller; il se caramélise en passant du jaune au brun, et finit par abandonner une volumineuse boule de charbon poreux.

206. Si on diminue le feu au moment où la décomposition chimique commence, le liquide touche le métal et le recouvre, à la fin de l'opération, d'un enduit peu adhérent, qui est d'un beau noir lustré. Cette croûte de charbon, chauffée même jusqu'à ce que les parties nues de la capsule soient rouges, empêche absolument la production de l'état sphéroïdal. Mais l'eau pure ou sucrée qui tombe sur le platine et se teint en noir foncé par quelques débris du dépôt charbonné, se comporte comme si elle fût demeurée transparente et sans couleur.

207. M. Fechner rapporte (1) que l'eau ne devient plus sphéroïdale quand elle a été teinte d'encre, ou rendue opaque par de la poussière de charbon qu'on y met en suspension. J'ai répété avec soin ces expériences, et les ai trouvées inexactes. Dans les deux cas, le liquide noirci se sphéroïdalise sans difficulté sur une lame de platine, et

(1) *Repertorium der Physik*, tome II, page 401. Traduction allemande du *Traité de Physique expérimentale et mathématique* de M. Biot, t. V, p. 367.

persiste dans cet état durant plusieurs minutes, jusqu'à ce que les particules solides dont il se sépare en se vaporisant se soient réunies en une petite pelote spongieuse (1).

208. Le sucre cristallisé humide se sphéroïdalise en se dissolvant dans son eau de cristallisation. Il présente les mêmes phases que le sirop, depuis le moment de la caramélisation.

209. Le beurre, le suif, passent à l'état sphéroïdal en se fondant : bientôt ils prennent feu et abandonnent une suie légère qui disparaît en se convertissant en gaz carbonés.

210. On croit très-généralement aujourd'hui qu'une des principales causes d'explosion des chaudières à vapeur consiste dans la gazéification subite, à une très-haute température, de l'eau sphéroïdalisée d'abord à son contact contre des parois surchauffées. Si la vérité de cette opinion est démontrée, on remédiera certainement à ce terrible danger en revêtant d'une couverte appropriée la surface interne des générateurs, ou en lui communiquant un état grenu qui s'oppose à la production de l'état sphéroïdal. Ce procédé serait moins coûteux, et offrirait bien moins de dangers que la garniture de pointes proposée par M. Boutigny. Les moyens m'ont manqué pour faire à ce sujet des expériences que je dois remettre à un moment plus propice.

(1) M. Boutigny a fait une observation analogue sur l'eau contenant du noir de fumée. (Ouvrage cité, page 25.)

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — SEPTEMBRE 1848.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	760,88	+14,7		761,50	+16,5		761,90	+17,2		764,97	+13,0		+17,5	+10,5	Nuageux............	N. O.
2	767,59	+15,5		767,27	+17,6		766,54	+19,4		766,98	+15,0		+19,6	+ 9,1	Nuageux.......	O. N. O.
3	766,97	+18,0		766,35	+20,3		765,11	+21,4		764,22	+17,2		+21,5	+10,4	Beau	N. E.
4	762,34	+20,4		761,42	+22,7		759,42	+23,8		757,98	+18,9		+24,1	+11,4	Beau	E.
5	754,52	+19,3		753,24	+23,6		752,39	+24,8		751,86	+18,3		+25,4	+13,1	Beau..............	E.
6	753,43	+20,2		754,66	+24,4		754,83	+24,4		757,98	+17,1		+25,4	+13,4	Nuageux............	S. O.
7	759,61	+16,3		759,16	+20,2		758,49	+22,0		758,88	+17,6		+22,1	+12,8	Beau...............	O. N. O.
8	758,86	+17,0		757,76	+21,8		756,39	+24,5		756,59	+18,2		+24,8	+11,6	Vaporeux...........	S. S. O.
9	758,21	+18,2		758,09	+19,4		757,89	+22,0		757,23	+15,8		+22,1	+11,5	Couvert...	S. S. O.
10	755,01	+20,2		753,84	+23,0		753,18	+21,9		752,41	+17,6		+23,7	+11,6	Nuageux............	S. O.
11	752,72	+14,2		755,15	+15,8		757,32	+16,2		762,01	+10,7		+16,6	+13,0	Très-nuageux.	N. N. O.
12	764,56	+14,3		764,43	+15,4		763,73	+15,8		764,02	+13,1		+15,6	+ 7,5	Couvert.	S. E.
13	764,14	+12,8		763,90	+13,4		763,00	+14,3		763,62	+12,5		+14,6	+ 9,3	Couvert.............	N.
14	763,37	+12,2		763,05	+14,4		762,92	+15,2		764,19	+11,8		+15,3	+ 9,1	Très-nuageux.	N. N. O.
15	766,56	+13,5		766,68	+15,4		766,34	+16,3		767,40	+13,0		+16,5	+ 7,9	Très-nuageux........	N. E.
16	768,45	+13,5		767,98	+15,9		767,33	+16,9		766,95	+11,8		+17,2	+ 7,2	Quelques nuages......	E. N. E.
17	766,41	+13,0		765,68	+16,7		764,56	+17,9		764,30	+10,7		+18,2	+ 6,4	Beau...............	N. E.
18	763,38	+13,8		762,39	+17,6		761,13	+18,8		760,55	+13,9		+19,0	+ 6,7	Nuageux............	N. O.
19	757,69	+12,6		756,12	+18,6		754,78	+18,8		753,71	+12,9		+18,9	+ 8,3	Nuageux............	E. S. E.
20	751,55	+14,8		750,98	+18,2		750,41	+19,5		751,12	+14,7		+19,5	+ 9,2	Beau...............	E. S. E.
21	753,16	+15,5		753,18	+20,8		752,83	+22,6		753,20	+16,3		+22,9	+ 7,3	Vaporeux..	E. S. E.
22	752,77	+18,1		752,14	+23,3		751,84	+24,2		751,06	+17,8		+24,3	+ 9,9	Beau...............	S. E.
23	750,58	+15,2		750,01	+18,9		748,36	+20,0		745,87	+15,5		+20,9	+12,8	Très-nuageux.........	S. S. E.
24	742,71	+17,4		742,19	+17,5		741,79	+18,5		740,96	+14,4		+19,5	+13,3	Éclaircies...........	S. E.
25	742,28	+15,6		741,39	+19,2		740,75	+21,5		740,48	+18,0		+21,5	+10,7	Beau	E. S. E.
26	744,48	+16,4		745,35	+18,6		745,59	+19,4		747,47	+13,7		+19,8	+13,6	Éclaircies...........	E. S. E.
27	747,68	+15,8		747,42	+18,7		746,75	+18,5		748,13	+13,2		+20,3	+11,9	Couvert.	E. S. E.
28	749,03	+13,5		749,28	+16,3		749,28	+17,1		749,84	+12,4		+17,4	+12,2	Couvert.............	O.
29	749,90	+11,6		749,92	+16,2		749,58	+18,2		751,12	+12,5		+18,5	+ 7,8	Quelques éclaircies...	E. S. E.
30	753,65	+13,8		753,68	+17,8		752,89	+17,8		753,29	+12,0		+18,8	+ 8,8	Beau..........	S.
1	759,74	+18,0		759,33	+21,0		758,56	+22,1		758,90	+16,9		+22,6	+11,5	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	761,88	+13,5		761,64	+16,1		761,15	+17,0		761,79	+12,5		+17,1	+ 8,5	... Moy. du 11 au 20	Cour. 2,005
3	748,62	+15,3		748,46	+18,7		747,91	+19,8		748,14	+14,6		+20,4	+10,8	... Moy. du 21 au 30	Terr. 1,625
	756,75	+15,6		756,47	+18,6		755,88	+19,6		756,28	+14,6		+20,1	+10,3	... Moyenne du mois...... + 15°,2	

RECHERCHES SUR LES PHÉNOMÈNES D'INDUCTION PRODUITS PAR LES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES;

PAR M. E. VERDET,
Agrégé, ancien élève de l'École Normale.

§ I. — *Historique.*

Les phénomènes d'induction produits par les décharges électriques ont déjà été l'objet d'un assez grand nombre de travaux. Découverts, sinon à la même époque, du moins dans des recherches tout à fait indépendantes, par MM. Masson (1), Aimé (2), Henry, Riess et Marianini, ils ont été étudiés par ces divers physiciens, ainsi que par MM. Dove, Matteucci et Knochenhauer. Néanmoins on n'a pas encore de notions certaines sur la nature du mouvement électrique qui constitue la décharge induite. Plusieurs physiciens le considèrent comme un mouvement unique, entièrement comparable au mouvement qui constitue la décharge inductrice, mais ils n'en connaissent pas la direction avec certitude. D'autres pensent que la décharge induite est la succession d'au moins deux décharges d'intensités à peu près égales et de directions opposées, mais ils ne citent à l'appui de leur hypothèse, très-vraisemblable d'ailleurs, aucune expérience tout à fait concluante.

J'ai essayé de résoudre la question par une méthode qui m'a paru rigoureuse, et qui diffère essentiellement des méthodes antérieures.

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXXIV, page 159, la note.

(2) L'observation de M. Aimé n'est mentionnée, à ma connaissance, dans aucun Traité de physique, ni dans aucun Mémoire publié dans les grandes collections scientifiques. J'en emprunte la description à l'intéressante *Notice biographique sur Georges Aimé,* publiée par M. Édouard Desains dans la *Nouvelle Revue encyclopédique* de MM. Firmin-Didot (année 1846). Sur les deux faces d'une lame de verre, M. Aimé avait fixé plusieurs bandes d'étain, de manière à former deux circuits métalliques, parallèles et discontinus. Au moment où il faisait passer à travers l'un des circuits la décharge d'une bouteille de Leyde, il partait des étincelles dans toutes les solutions de continuité du deuxième circuit.

Ni l'aimantation de l'acier, méthode employée par M. Henry (1), ni l'aimantation du fer doux, méthode employée par M. Marianini (2) ne peuvent servir à déterminer rigoureusement la direction d'une décharge électrique, directe ou induite. Le galvanomètre ne paraît pas avoir donné de résultats satisfaisants à M. Matteucci (3); les seules méthodes concluantes sont celles de M. Riess et de M. Knochenhauer. Les recherches de ce dernier physicien ayant été insérées dans les *Annales de Chimie et de Physique* (4), je me contenterai de les citer, et je les discuterai plus loin; mais je donnerai une analyse succincte des expériences de M. Riess, qui n'ont été encore décrites dans aucun ouvrage français.

M. Riess a admis (5) que l'action inductrice ne devait être en rien modifiée par l'état de la partie du circuit non soumise à l'induction, et qu'en conséquence la direction du mouvement imprimé aux fluides électriques devait être la même, soit que le circuit fût entièrement métallique, soit qu'il présentât une petite interruption, soit même que les extrémités fussent séparées par un intervalle trop grand pour livrer passage à l'étincelle. D'ailleurs il est facile de déterminer, dans ce dernier cas, la direction de la décharge, en approchant des deux plateaux d'un condensateur les deux extrémités du fil induit. Au moment de l'in-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome III, page 394. J'ai reconnu sans difficulté qu'une décharge induite peut, aussi bien qu'une décharge directe, aimanter dans des sens différents des aiguilles soumises à son action dans des hélices magnétisantes de divers diamètres.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tomes X, XI et XIII. On trouve dans les Mémoires de M. Marianini lui-même, une expérience qu'il est facile de répéter, et d'où il résulte que le fer doux peut, comme l'acier trempé, s'aimanter dans les deux sens opposés sous l'influence de décharges de même direction et d'intensités différentes. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XI, page 393.)

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IV, page 153.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XVII, page 77

(5) *Poggendorff's Annalen der Physik und der Chemie*, tome LI.

duction, les deux électricités qui tendent à s'échapper de ces deux extrémités passent sur les plateaux, sous forme d'étincelle, et il ne reste qu'à en reconnaître la nature par les procédés ordinaires. La méthode paraît rigoureuse, mais elle est d'une application difficile, et M. Riess l'a ingénieusement modifiée.

Les deux extrémités du fil induit étaient mises en rapport avec deux pointes métalliques qui pouvaient se rapprocher l'une de l'autre à volonté. Entre ces pointes on plaçait, au lieu d'un condensateur, une plaque de métal recouverte sur ses deux faces d'une couche peu épaisse de poix résine: les deux électricités qui se seraient répandues sur les plateaux du condensateur se répandaient, au moins en partie, sur les faces de la lame; et, pour en reconnaître la nature, on projetait successivement sur chaque face le mélange de soufre et de minium pulvérisés qui sert à produire les figures de Lichtenberg. Le minium et le soufre se séparaient et affectaient des dispositions très-différentes sur les deux faces. Sur l'une, il se formait une tache centrale rouge, entourée d'un grand nombre de filaments jaunes, divergents et ramifiés, constituant une sorte d'auréole; sur l'autre, c'était un groupe de taches rouges et jaunes, environné d'un cercle rouge et presque toujours accompagné d'un petit nombre de filaments jaunes. Le rapport de ces figures avec les figures électriques ordinaires n'était pas évident à priori, et il n'était pas possible de conclure du phénomène la direction de la décharge induite. Mais, si l'on répétait plusieurs fois l'expérience en faisant varier l'écartement des deux pointes et les dimensions de la plaque de résine, sans rien changer à la décharge inductrice, les deux figures se reproduisaient toujours avec la même forme du même côté; elles s'échangeaient l'une dans l'autre, si l'on changeait la direction de la décharge inductrice. La position de ces figures dépend donc uniquement de la direction de la décharge induite, et leur observation est tout

à fait propre à manifester si, dans une série d'expériences, cette direction est constante ou variable : tel est aussi l'usage auquel l'a appliquée M. Riess. Des expériences très-nombreuses lui ont fait voir que ni l'intensité de la décharge inductrice, ni la distance du fil induit au fil inducteur, ni la conductibilité de l'un ou de l'autre circuit, n'a d'influence sur la direction de la décharge induite.

Cette loi remarquable une fois démontrée, M. Riess a pensé qu'il lui suffisait, pour résoudre définitivement la question, de déterminer, dans un petit nombre d'expériences, la direction de la décharge induite, au moyen du condensateur. Il a effectivement annoncé, en 1840, que la direction de la décharge induite était constamment la même que celle de la décharge inductrice; mais ayant répété ses expériences deux ans plus tard (1), il a quelquefois obtenu avec le condensateur des signes d'après lesquels la direction de la décharge induite aurait été contraire à celle de la décharge inductrice, sans qu'il fût possible d'apercevoir la cause de cette anomalie. Comme d'ailleurs les figures produites sur la résine ont conservé toujours la même position, M. Riess a conclu de ses nouvelles expériences que la décharge induite est un phénomène plus complexe qu'il ne l'avait pensé d'abord, et qu'on ne peut lui assigner une direction unique comme à la décharge inductrice. Tout ce qu'on peut affirmer, c'est que la nature du mouvement électrique dont le fil induit est le siége demeure constamment la même, et que, le plus souvent, ce mouvement produit les mêmes effets qu'une décharge unique dirigée dans le même sens que la décharge inductrice.

Les recherches de M. Riess sur le pouvoir calorifique des décharges induites (2), et le Mémoire de M. Dove, relatif à l'influence que les masses métalliques exercent sur

---

(1) *Repertorium der Physik*, tome VI; Berlin, 1842.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXXIV.

l'intensité de ces décharges (1), sont étrangers au sujet de mon travail.

Par conséquent, si on laisse de côté, pour le moment, les expériences de M. Knochenhauer, on voit que la méthode de M. Riess est seule rigoureuse, mais qu'elle ne peut résoudre complétement la question. Il était donc nécessaire d'employer une méthode nouvelle dans nos recherches.

§ II. — *De la décharge induite du premier ordre.*

Wollaston (2) et M. Faraday (3) ont prouvé, par d'ingénieuses expériences, que l'électricité d'une machine ou d'une batterie électrique produit, en traversant un liquide conducteur, les mêmes effets électrochimiques que le courant d'une pile : les alcalis, l'hydrogène, les métaux sont transportés dans la même direction que le fluide positif; les acides, l'oxygène et les corps analogues, en sens contraire. Ainsi la direction d'une décharge électrique peut se conclure rigoureusement de l'observation de ses effets électrochimiques. Tel est le principe de la méthode que j'ai appliquée à l'étude des décharges induites.

Le procédé expérimental de M. Faraday est très-simple. On place entre deux pointes métalliques un morceau de papier imprégné du liquide dont on veut constater la décomposition, et on verse autour de chaque pointe une goutte d'un réactif coloré, propre à manifester la présence de l'élément basique ou acide qui doit s'y rendre. La décomposition de l'iodure de potassium se constate plus aisément encore par la tache d'iode qui se forme toujours au contact de la pointe positive. Mais on n'obtient de résultats satisfaisants que si la décharge est réellement transmise à

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IV.

(2) *Transactions philosophiques*, année 1801.

(3) *Transactions philosophiques*, année 1833; ou *Experimental Researches in electricity*, troisième Mémoire. Londres, 1839.

travers le papier humide. S'il part une étincelle entre les deux pointes métalliques, les phénomènes chimiques ont un caractère différent: avec l'iodure de potassium, on voit une tache d'iode qui s'étend sur tout le trajet de l'étincelle ; avec un sel alcalin, c'est une tache acide. M. Faraday pense que l'étincelle électrique produit dans la couche d'air qu'elle traverse une petite quantité d'acide nitrique qui décompose le liquide dans le voisinage du trajet de l'électricité. Quoi qu'il en soit, la tache d'iode ou d'acide présente, en général, la forme anguleuse ou contournée de l'étincelle qui l'a produite.

Il est donc nécessaire, dans ces expériences, de diminuer beaucoup la tension des décharges électriques en leur faisant traverser une corde humide ou une longue colonne d'eau. Mais lorsque j'ai voulu appliquer ce procédé aux décharges induites, je n'ai pu introduire dans le circuit un conducteur imparfait sans faire disparaître toute action chimique; la tension de l'électricité était tellement réduite, qu'elle ne pouvait plus vaincre la résistance du papier humide.

C'est par le phénomène connu sous le nom de *polarisation des électrodes* que j'ai manifesté l'action chimique des décharges induites. Il y a assez longtemps, en effet, qu'un habile physicien allemand, M. Henrici, a fait voir qu'une décharge électrique communique une force électromotrice temporaire à deux fils de platine ou d'or plongés dans un liquide décomposable : si ces fils sont mis promptement en rapport avec un galvanomètre sensible, on observe un courant plus ou moins intense, qui persiste pendant quelques instants et dont la direction est toujours contraire (dans le liquide) à celle de la décharge (1). Le sens du courant est toujours le même, quelle que soit la nature du liquide;

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und der Chemie*, tomes XLVI et XLVII (année 1839).

mais son intensité est variable, et, en général, d'autant plus grande que le liquide est meilleur conducteur. Le sulfate de cuivre, l'acide chlorhydrique, le chlorure de sodium et surtout l'iodure de potassium sont les liquides les plus propres à l'observation du phénomène.

J'ai reconnu sans difficulté qu'on peut aussi produire des courants de polarisation très-intenses avec les décharges induites. De la direction de ces courants, j'ai conclu la direction des décharges, mais il ne m'a pas paru possible d'obtenir des mesures exactes de l'intensité. Sans doute, les expériences de M. Becquerel (1) démontrent que l'intensité du courant de polarisation est sensiblement proportionnelle à la quantité d'électricité qui a traversé le liquide; mais une cause d'erreur, que je n'ai pu écarter, ne m'a pas permis de considérer ce principe comme applicable à mes expériences. Toutes les fois qu'un certain nombre de décharges, directes ou induites, toutes dirigées dans le même sens, a traversé l'appareil de décomposition, si l'on y fait passer une série de décharges exactement égales aux précédentes, mais de sens contraire, les courants de polarisation sont moins intenses dans la seconde série d'expériences que dans la première. Ainsi, deux lames de platine ou d'or, plongées dans un liquide décomposable, et qui se sont polarisées plusieurs fois de la même manière, possèdent une tendance permanente à se polariser de nouveau dans le même sens. La démonstration de ce fait assez singulier a été pour moi l'objet d'un grand nombre d'expériences; j'ai su depuis qu'un phénomène tout à fait analogue avait déjà été observé par M. Saweljew dans des recherches sur le passage des courants magnéto-électriques instantanés à travers les liquides (2).

D'ailleurs la mesure des courants de polarisation, et, en

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXII (année 1846).
(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und der Chemie*, tome LXXIII.

général, des courants dont la durée est très-courte, n'est pas aussi facile, à beaucoup près, qu'on pourrait le penser. Il ne suffit pas d'observer la déviation galvanométrique immédiate, et d'en conclure au moyen de tables empiriques, d'abord la déviation stable correspondante, ensuite l'intensité. La même déviation initiale peut correspondre à des courants d'intensités très-différentes, si la durée de ces courants n'est pas la même, et il n'est pas douteux que la durée des courants de polarisation ne soit très-variable. Lorsque ces courants sont très-peu intenses, ils sont aussi très-peu durables : l'aiguille, chassée à une certaine distance de sa position d'équilibre, y revient par une série d'oscillations exactement pareilles aux oscillations qu'elle exécuterait si on l'avait écartée de sa position d'équilibre, sans faire passer de courant; mais lorsque la polarisation est très-forte, l'aiguille revient très-lentement à sa position d'équilibre, et même accomplit souvent une ou deux oscillations en restant du même côté de cette position; ce qui indique, d'une manière évidente, la persistance du courant. Dans le premier cas, il faudrait évidemment connaître la durée du courant. Dans le second cas, le problème serait plus difficile encore : si la durée du courant de polarisation est sensible, son intensité est sans cesse décroissante, et c'est la valeur initiale qu'il faudrait connaître.

Je ne citerai donc, dans ce Mémoire, d'autres données numériques que les déviations galvanométriques immédiatement observées. Pour les conclusions que j'aurai à en tirer, il suffira d'admettre, ce qui est assez évident, que ces déviations sont croissantes avec laquantité d'électricité dont le passage produit la polarisation.

J'ajouterai (on verra plus loin l'utilité de cette remarque) que l'intensité du courant de polarisation résultant de la décharge d'une batterie n'est pas sensiblement changée lorsqu'on interrompt le conducteur de la décharge en plusieurs points, de manière qu'il y parte des étincelles.

Je passe à la description des appareils et des expériences.

L'induction était produite, dans mes recherches, au moyen d'un couple de spirales planes. M. Ruhmkorff, qui me les avait fournies, avait apporté le plus grand soin à l'isolement des différentes spires. Le fil de cuivre, enveloppé de quatre couches de soie, était enroulé en spirale sur une pièce d'étoffe de soie, et recouvert ensuite d'une couche épaisse de vernis à la gomme laque. Après avoir complétement desséché chaque spirale par une exposition de plusieurs jours aux rayons solaires, on la fixait sur une plaque de verre également vernie. Les deux extrémités du fil traversaient la plaque de verre pour se souder à deux pièces de cuivre percées de trous cylindriques profonds de 1 centimètre, où l'on engageait les extrémités des fils destinés à amener la décharge inductrice ou à recevoir la décharge induite. Je me suis toujours assuré de la continuité de toutes ces pièces, en faisant passer un courant voltaïque à travers chaque spirale, avant d'entreprendre une série d'expériences. J'ai aussi toujours vérifié la perfection de l'isolement, en faisant passer par les spirales la décharge d'une bouteille de Leyde chargée à saturation ; je considérais les spires comme suffisamment isolées, lorsque je n'apercevais d'étincelles en aucun point du fil, l'expérience étant faite dans l'obscurité.

Trois de mes spirales étaient d'ailleurs formées chacune par un fil de cuivre d'un demi-millimètre de diamètre, et d'environ 48 mètres de longueur, faisant quatre-vingt-dix à quatre-vingt-quinze spires, dont l'intervalle moyen était de $1\frac{1}{2}$ millimètre. Le fil d'une quatrième spirale avait $1\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre, 28 mètres de longueur, et faisait seulement vingt-quatre tours sur la plaque où il était fixé ; c'était presque toujours par cette dernière spirale que je faisais passer la décharge inductrice. Enfin les quatre spirales étaient montées verticalement sur des pieds métal-

liques très-solides, et il était ainsi facile d'en faire varier la distance à volonté; comme je ne me proposais pas de déterminer numériquement l'influence de la distance, je n'avais pas disposé les appareils de manière à mesurer cet élément avec une grande précision (1). Le diamètre des quatre spirales était d'environ 25 centimètres.

Toutes les expériences qui seront décrites sans indication particulière des dimensions de la batterie ont été faites avec une batterie de neuf jarres, ayant chacune 27 centimètres de hauteur sur 15 centimètres de diamètre et 4 millimètres d'épaisseur des parois.

Cette batterie était chargée à l'aide d'une machine électrique de 30 pouces. Lorsque la machine était en bon état, et que les circonstances atmosphériques étaient favorables, cent à cent vingt tours du plateau communiquaient à la batterie une charge capable de volatiliser une feuille d'or battu, et faisaient dévier de 80 degrés l'électromètre de Henley. L'armature interne de la batterie communiquait avec une boule métallique isolée, et l'armature externe avec une deuxième boule, pareillement isolée, que l'on pouvait éloigner ou rapprocher de la précédente à l'aide d'une vis de rappel. On chargeait la batterie jusqu'à ce que l'étincelle partît entre les deux boules; leur distance, mesurée par la vis de rappel à un vingtième de millimètre près, servait de mesure à l'intensité de la décharge.

Quant à l'appareil de décomposition, il se composait simplement d'un tube en V, plein d'une dissolution concentrée d'iodure de potassium, où plongeaient deux fils de platine.

---

(1) Les spirales plates ne sauraient d'ailleurs servir à déterminer exactement suivant quelle loi l'induction varie avec la distance. C'est, en effet, seulement à partir d'une assez grande distance, que les distances de deux éléments quelconques varient à peu près proportionnellement à la distance des plans des spirales; mais dans ce cas la faiblesse de la décharge induite ne permet plus d'apprécier avec précision l'influence des variations de distance.



Les extrémités libres de ces fils se rendaient dans des capsules de mercure, où l'on plongeait les fils du galvanomètre immédiatement après la décharge. Le diamètre interne du tube était d'environ 12 millimètres ; la distance des extrémités des fils plongés dans le liquide, de 1 centimètre. Le galvanomètre était d'une extrême sensibilité : son fil n'avait qu'un quart de millimètre de diamètre, et faisait dix-huit cents à deux mille tours sur le cadre ; le système des deux aiguilles était assez complétement astatique pour ne faire qu'une oscillation en 40 secondes, lorsqu'on l'écartait de sa position d'équilibre.

Lorsque le circuit induit est entièrement continu, on n'obtient, avec ces appareils, de polarisation sensible que par des décharges extrêmement fortes. La distance de la spirale inductrice à la spirale induite étant de 8 millimètres environ, j'ai fait varier la distance explosive de la batterie depuis 1 millimètre jusqu'à 1 centimètre (1), sans obtenir de polarisation sensible. Pour des décharges plus fortes encore, j'ai obtenu des déviations de 2 ou 3 degrés, dirigées de manière à indiquer que la décharge induite marchait dans le même sens que la décharge inductrice. D'ailleurs les effets magnétiques et physiologiques démontrent que, dans un circuit continu, la décharge induite est d'une grande intensité, bien que sans action chimique apparente.

Au contraire, lorsque le circuit induit est interrompu quelque part, et que la décharge induite traverse la solution de continuité sous forme d'étincelle, la polarisation est, en général, assez forte, et d'ailleurs variable de sens et d'intensité, suivant diverses influences qui seront étudiées plus loin. Au premier abord, ce singulier phénomène paraît s'expliquer très-simplement. En effet, lorsque le circuit induit est continu, il faut supprimer la communication du tube à décomposition et de la spirale induite avant de

(1) L'électromètre de Henley marquait 60 degrés dans le dernier cas.

réunir les fils de platine au galvanomètre, si l'on ne veut que la plus grande partie du courant de polarisation passe à travers la spirale; lorsqu'il y a étincelle, on peut mettre immédiatement en rapport le galvanomètre avec le tube de décomposition : l'opération est donc un peu plus rapide dans le second cas que dans le premier, et, comme la polarisation des fils de platine s'affaiblit toujours assez vite, on peut croire que cette différence de durée est la cause de la différence des phénomènes. Mais le courant de polarisation est encore très-sensible dans le cas d'un circuit discontinu, lorsqu'après le passage de la décharge on rétablit la continuité, et qu'on attend quelques secondes avant de réunir les fils de platine au galvanomètre. L'explication que je viens d'indiquer ne peut donc être admise. J'essayerai plus loin d'en donner une meilleure; pour le moment, je me contente d'exposer le résultat des expériences.

Les phénomènes de polarisation qui s'observent lorsque le circuit est discontinu, paraissent d'abord extrêmement irréguliers; mais on reconnaît aisément que la grandeur de l'intervalle traversé par l'étincelle d'induction exerce une influence importante. Tout devient clair et régulier dès que la loi de cette influence est connue. Pour la déterminer, j'ai fait partir les étincelles d'induction entre l'extrémité inférieure d'une vis micrométrique terminée en pointe, et la surface d'une petite masse de mercure placée dans une capsule de verre. Il était ainsi facile de mesurer avec précision l'épaisseur de la couche d'air traversée par l'étincelle, ou de laisser cette épaisseur constante dans une série d'expériences où l'on faisait varier quelque autre élément.

Je suppose maintenant qu'on laisse constante la distance de la spirale induite à la spirale inductrice, ainsi que la distance explosive, et par conséquent la charge de la batterie, mais qu'on fasse varier graduellement la distance de la pointe à la surface du mercure. Si la disposition des appareils est telle, qu'en supposant dans le fil induit un

courant voltaïque dirigé dans le même sens que la décharge inductrice, la pointe soit le pôle positif et le mercure le pôle négatif, le galvanomètre indique un courant de polarisation dont la direction est constante, quelle que soit la distance de la pointe au mercure, et dont l'intensité croît rapidement avec cette distance; la direction de la décharge induite, conclue de celle de la polarisation, est d'ailleurs semblable à la direction de la décharge inductrice. Si la disposition des appareils est inverse, tant que la vis est peu éloignée du mercure, la polarisation est irrégulièrement variable de sens et d'intensité; mais à partir d'une certaine distance, le sens de la polarisation est constant, son intensité croissante, et la direction de la décharge induite paraît encore identique à celle de la décharge inductrice.

Pour rendre évidents ces résultats, je cite les données numériques de quelques expériences. Je fais précéder du signe + ou du signe — les déviations du galvanomètre, suivant que la direction de la décharge induite, conclue de ces déviations, est semblable ou contraire à celle de la décharge induite. J'appelle D la distance explosive de la batterie, *h* la hauteur de la vis micrométrique au-dessus de la surface du mercure, α_1 et α_2 les déviations du galvanomètre correspondantes aux deux directions opposées de la décharge inductrice:

D = 0mm,50.

h	α_1	α_2
mm	o	o
0,125	+ 20	+ 10
0,250	+ 80	+ 60
0,375	Pas d'étincelle.	

D = 1 millimètre.

h	α_1	α_2
0,25	+ 16	— 20
0,50	+ 20	+ 18
1,00	+ 52	+ 25
1,50	+ 57	+ 30
2,50	+ 90	+ 70
4,00	Polarisation trop forte pour être mesurée au galvanomètre.	

D = 5 millimètres.

h	α_1	α_2
mm	o	o
0,25	+ 25	0
0,50	+ 30	+ 7
1,00	+ 33	— 5
2,00	+ 36	+ 8
4,00	+ 52	+ 25
6,00	+ 80	+ 60
8,00	Polarisation trop forte.	

D = 10 millimètres.

h	α_1	α_2
0,25	+ 5	+ 5
0,50	+ 6	+ 3
1,00	+ 20	— 4
1,50	+ 25	— 6
2,00	+ 30	+ 9
4,00	+ 42	+ 20
6,00	+ 80	+ 55
8,00	Polarisation trop forte.	

La distance des spirales était d'environ 8 millimètres.

J'ai répété un grand nombre de fois ces expériences en faisant varier la distance des spirales, la charge de la batterie, et en substituant à la spirale inductrice ordinaire l'une de mes spirales à fil fin. J'ai toujours obtenu des résultats analogues. La nature de l'électricité libre de la batterie n'a aucune influence ; qu'elle soit positive ou négative, les circonstances où l'on observe les anomalies sont toujours les mêmes.

Les irrégularités disparaissent à peu près complétement, si l'on interrompt le circuit en deux points à l'aide de deux vis micrométriques semblables, de telle manière que la décharge induite, quelle qu'en soit la direction, doive traverser l'une des interruptions en allant de la pointe au mercure, l'autre en allant du mercure à la pointe.

Dans ces circonstances, le sens de la polarisation change toujours avec le sens de la décharge inductrice; l'intensité augmente avec la longueur de l'étincelle induite, et la direction de la décharge induite paraît toujours la même que celle de la décharge inductrice. J'inscris, dans le tableau suivant, les résultats numériques de quelques expériences :

D = 0mm,50.		
h	α_1	α_2
mm	°	°
0,25	+50	+40
0,50	+80	+80
0,75	Pas d'étinc.	
D = 1 millimètre.		
0,25	+ 5	+ 5
0,50	+29	+25
1,00	+80	+80
2,00	Trop fort.	

D = 2mm,50.			D = 5 millimètres.			D = 10 millimètres.		
h	α_1	α_2	h	α_1	α_2	h	α_1	α_2
mm	°	°	mm	°	°	mm	°	°
0,25	+ 9	+ 6	0,25	+ 7	+ 5	0,25	+14	+ 9
0,50	+15	+14	0,50	+22	+18	0,50	+20	+19
1,00	+48	+42	1,00	+27	+26	1,00	+30	+17
2,00	+65	+58	2,00	+39	+37	2,00	+40	+40
4,00	+90	+90	4,00	+70	+65	4,00	+61	+55
6,00	Trop fort		6,00	Trop fort.		6,00	Trop fort.	

α_1 et α_2 désignent ici les deux déviations observées en faisant passer la décharge inductrice dans les deux sens opposés. La distance des spirales était de 8 millimètres.

Je n'attache aucune importance aux valeurs numériques précises du tableau précédent. J'ai, en effet, souvent obtenu, en répétant la même expérience deux fois de suite, des différences de 4 ou 5 degrés; mais de telles différences, d'ailleurs très-faciles à expliquer, ne changeraient rien à la marche générale du phénomène, telle qu'elle résulte du tableau précédent, ni aux conclusions que j'essayerai plus loin d'en tirer.

Je n'inscrirai pas ici les résultats numériques d'un grand nombre d'expériences, d'où il résulte que ni la distance des

deux spirales, ni la conductibilité du circuit inducteur, ni la conductibilité du circuit induit n'ont d'influence sur la marche générale des phénomènes. Seulement, si les conductibilités sont par trop diminuées, les étincelles d'induction deviennent extrêmement faibles, et la polarisation disparaît. Enfin, dans plusieurs expériences, j'ai remplacé l'iodure de potassium par du chlorure de sodium; l'appareil a été beaucoup moins sensible, mais les résultats généraux sont demeurés les mêmes : je n'ai pas observé plus de changements en substituant des fils d'or aux fils de platine.

Si l'on s'en tient aux données immédiates de l'expérience, on devra admettre que la direction de la décharge induite est toujours identique à celle de la décharge inductrice, et que son intensité est d'autant plus grande qu'elle a à franchir un plus grand espace sous forme d'étincelle, c'est-à-dire à vaincre une plus grande résistance. Cette dernière conclusion serait contraire à toutes les lois connues des décharges et des courants électriques; mais quelques considérations fort simples permettent d'expliquer autrement les phénomènes.

Plusieurs physiciens, et notamment M. de Wrède (1) et M. Marianini (2), ont déjà fait remarquer que la décharge électrique, quelque courte que fût sa durée, devait nécessairement induire dans un conducteur voisin deux décharges successives et de sens contraire, et ils ont ainsi expliqué toutes les anomalies qu'on a rencontrées dans l'étude des décharges induites. Je crois que l'imperfection des méthodes expérimentales suffit à l'explication de ces anomalies; mais l'opinion de MM. de Wrède et Marianini n'en demeure pas moins fort vraisemblable. Pour parler plus exactement, la décharge électrique peut être décomposée en deux périodes successives : dans la première, il y a accroissement continu de la vitesse de l'électricité, et, par

---

(1) *Repertorium der Physik*, tome VI, 1842.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XI.

suite, *induction inverse;* dans la seconde, décroissement, et, par suite, *induction directe.* Les deux périodes ne sont probablement pas identiques, et, par suite, les deux décharges qui leur correspondent peuvent avoir des propriétés différentes.

Or il résulte de nos expériences : 1° que toutes les fois que le circuit induit est entièrement continu, la décharge induite ne communique qu'une polarisation insensible à deux lames d'un métal peu oxydable, plongées dans un liquide décomposable; 2° que toutes les fois qu'il y a dans le circuit une solution de continuité de quelques millimètres, la décharge produit une polarisation très-sensible qui paraît indiquer une induction directe. Ne peut-on pas en conclure : 1° que dans les deux décharges successives, qui sont censées constituer la décharge induite, il circule la même quantité d'électricité (1); 2° que la vitesse de l'électricité, et, par suite, la tendance à vaincre la résistance des corps mauvais conducteurs, est plus grande dans la décharge directe que dans la décharge inverse? On explique ainsi non-seulement le sens de la polarisation, mais encore ses variations d'intensité. En effet, la décharge inverse ne peut avoir la même intensité pendant toute sa durée : il n'y en a donc qu'une partie qui soit arrêtée par l'interruption du circuit induit; mais cette partie est d'autant plus considérable que l'étincelle a un plus grand intervalle à franchir. L'excès de la décharge directe sur la décharge inverse peut donc être augmenté par une cause qui tend évidemment à affaiblir l'effet total de l'induction.

Pour expliquer maintenant les irrégularités qui se sont

(1) Cette hypothèse est entièrement conforme au théorème énoncé par M. Wilhehm Weber, dans ses recherches sur la théorie des phénomènes d'induction, d'après lequel le développement ou la cessation d'un courant (ou d'une décharge) d'intensité donnée, induirait la même quantité d'électricité dans un conducteur voisin. (W. Weber, *Electrodynamische Maassbestimmungen;* Leipzig, 1846.)



produites dans les expériences où le circuit induit n'était interrompu qu'en un seul point, je rappellerai un fait bien connu des physiciens, et que les expériences de M. de la Rive ont particulièrement mis en évidence (1); c'est qu'il est plus facile de produire l'arc lumineux voltaïque entre une pointe et une surface plane, lorsque la pointe est en rapport avec le pôle positif, que dans le cas contraire. On en peut conclure, par analogie, qu'une décharge électrique doit franchir plus aisément l'intervalle d'une pointe à la surface d'un liquide, si le fluide positif est dirigé de la pointe au liquide, que s'il est dirigé du liquide à la pointe, et ce principe explique entièrement les anomalies de mes expériences. En se reportant au tableau de la page 390, on verra, en effet, que la polarisation a été toujours dans le sens de la décharge induite directe, lorsque cette décharge a été dirigée de la pointe au mercure, à travers l'air : dans le cas contraire, il est souvent arrivé que pour de petites distances la décharge inverse l'a emporté; mais pour des distances un peu considérables, la supériorité de la décharge directe a reparu. Afin de ne conserver aucun doute sur cette explication, j'ai déterminé, pour diverses intensités de la décharge inductrice, la distance maxima que pouvait franchir l'étincelle d'induction, et j'ai constamment trouvé deux valeurs fort différentes de cette distance, suivant la direction de la décharge inductrice. Ainsi, pour une distance explosive de la batterie égale à 1 millimètre, la distance maxima était de $7^{mm},25$ si la décharge induite directe allait de la pointe au mercure, et de 5 millimètres dans le cas contraire; pour une charge triple de la batterie, on trouvait $24^{mm},5$ dans le premier cas, et 20 millimètres dans le second.

L'influence de la forme des conducteurs entre lesquels on fait partir l'étincelle d'induction peut encore être

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXII.

rendue évidente, en substituant au système d'une vis et d'une capsule pleine de mercure deux sphères métalliques qui peuvent être approchées ou éloignées l'une de l'autre à volonté. La loi générale des phénomènes est encore la même, mais les étincelles cessent de passer, pour une distance beaucoup moindre que dans les expériences précédentes. De plus, lorsque la distance des sphères est très-petite, il arrive assez souvent que la décharge inverse l'emporte sur la décharge directe, probablement par suite de l'influence de petites irrégularités superficielles qui font l'office de pointes. Dans les expériences où j'ai interrompu le circuit induit en deux points, à l'aide de deux vis micrométriques, il est arrivé quelquefois d'observer la même anomalie pour des distances extrêmement petites, les extrémités inférieures des deux vis n'étant pas exactement identiques.

Il est à peine nécessaire de faire remarquer l'analogie que nos expériences établissent entre l'action inductrice des décharges électriques et celle des courants d'induction voltaïque. M. Abria a démontré, en effet, qu'un courant induit du second ordre est composé de deux courants successifs, sensiblement égaux en quantité, mais différents en intensité, l'un inverse et l'autre direct. Le courant direct prédomine de la manière la plus évidente, si le circuit du second ordre n'est pas parfaitement continu (1).

Il n'y aurait presque rien à changer à tout ce qui précède, si l'on admettait, avec M. Riess (2), que la décharge d'une batterie est la succession de plusieurs décharges d'intensités inégales. Il suffirait de considérer la décharge induite comme la succession d'un nombre double de décharges, alternativement inverses et directes, et d'attribuer aux décharges directes une plus grande tension qu'aux décharges inverses.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VII.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und der Chemie*, tome LIII.

On comprendra maintenant pourquoi les figures électriques, produites par M. Riess à l'aide des décharges induites, ne peuvent indiquer la direction de ces décharges. Chacune des extrémités du fil induit laissant arriver successivement sur la plaque de résine de l'électricité positive et de l'électricité négative, chacune des deux figures doit présenter à la fois les caractères des deux espèces d'électricité.

Quant aux expériences faites par M. Riess à l'aide du condensateur, il me semble que les anomalies observées par ce savant physicien peuvent s'expliquer par l'influence de la forme et de la distance des conducteurs, d'où l'étincelle passe sur les plateaux : la décharge directe doit, en général, l'emporter sur la décharge inverse, en raison de sa plus grande tension; mais il peut arriver que, dans certains cas, les irrégularités des surfaces métalliques rendent plus facile le passage de la décharge inverse. Il serait nécessaire, pour vérifier cette hypothèse, de faire une série d'expériences où l'on ferait arriver les étincelles par des pointes dont la distance à la surface des plateaux serait rigoureusement déterminée. Je n'ai pas eu à ma disposition les appareils nécessaires à cette recherche.

Enfin, les expériences de M. Knochenhauer semblent indiquer la supériorité de la décharge inverse sur la décharge directe. Néanmoins il est possible d'en concilier les résultats avec ceux de mes propres expériences. En effet, si la décharge directe ne commençait qu'à l'instant où la décharge inductrice est terminée, il est clair que les variations de l'échauffement du thermomètre dépendraient uniquement de la combinaison de la décharge inductrice et de la décharge inverse. Cette hypothèse est évidemment inadmissible; mais il est très-possible que la décharge directe finisse quelques instants après la décharge inductrice, et qu'une partie seulement de cette décharge influe sur les expériences, tandis que la totalité de la décharge inverse contribue au résultat. L'effet de la décharge inverse doit

donc prédominer, bien que, dans d'autres expériences, la décharge directe puisse paraître la plus forte.

Au reste, en modifiant l'application du principe de M. Knochenhauer, on peut arriver à des conclusions opposées à celles de ce physicien. Si, au lieu de faire passer simultanément la décharge inductrice et la décharge induite par un thermomètre à air, on leur fait traverser le système des deux vis micrométriques et des deux capsules de mercure, qui a été précédemment décrit, on trouve que l'étincelle peut franchir une distance beaucoup plus grande si la décharge induite directe et la décharge inductrice circulent dans le même sens que dans le cas contraire. Ainsi, pour une distance explosive de la batterie égale à $2^{mm},50$, les spirales étant séparées par une distance d'environ 12 millimètres, j'ai vu l'étincelle franchir un intervalle de 12 millimètres dans le premier cas, et de $2^{mm},50$ dans le second; pour une charge double de la batterie, les intervalles maxima ont été de 46 millimètres dans le premier cas, et de $10^{mm},28$ dans le second. Si l'on raisonnait de la même manière que M. Knochenhauer, on conclurait de ces expériences, que la direction de la décharge induite est semblable à celle de la décharge inductrice. Ce sujet mérite d'être étudié de nouveau.

§ III. — *De la décharge induite du second ordre.*

Les principes auxquels nous a conduit l'étude des décharges induites du premier ordre permettent de prévoir les propriétés des décharges du second ordre. La décharge inverse et la décharge directe qui constituent la décharge du premier ordre, doivent induire chacune deux décharges successives dans un conducteur voisin. Si l'on appelle toujours *sens direct* le sens de la décharge principale, et *sens inverse* le sens opposé, on peut dire qu'il y a dans la décharge du second ordre, d'abord une décharge directe, puis deux décharges inverses, et enfin une décharge

directe. La première décharge directe et la première décharge inverse sont induites par la décharge inverse du premier ordre; les deux suivantes par la décharge directe. Il est à présumer que ces quatre décharges n'ont pas la même tension, et qu'en laissant dans le circuit du second ordre une solution de continuité, on les affaiblit inégalement, de manière à faire prédominer quelques-unes d'entre elles; mais l'expérience seule peut indiquer celles dont la tension est la plus forte.

Afin de résoudre la question, j'ai réuni les deux extrémités de la première spirale induite avec celles d'une autre spirale exactement pareille, et en face de celle-ci j'ai placé une troisième spirale que j'ai mise en rapport avec les deux fils de platine de l'appareil de décomposition.

Lorsque le circuit du second ordre est entièrement continu, il n'y a de polarisation sensible, comme pour les décharges du premier ordre, que si la batterie est fortement chargée; mais le sens de cette polarisation indique que les décharges inverses sont prédominantes. Si l'on interrompt le circuit en deux points, de la même manière que dans les expériences précédemment décrites, on observe une polarisation dont le sens est constant, mais dont l'intensité croît avec la distance des vis micrométriques à la surface du mercure. Le sens de la polarisation indique, d'ailleurs, que l'effet des décharges inverses est supérieur à celui des décharges directes. Je transcris ici les résultats obtenus dans une série d'expériences, où la distance de la spirale inductrice à la première spirale induite était de 8 millimètres, et la distance des deux autres spirales seulement de 4 millimètres. Les lettres D, h, α_1 et α_2 ont la même signification que dans les tableaux de la page 391; le signe — dont les déviations sont précédées, indique que leur direction correspond à la décharge inverse.

D = 1 millimètre.		
h	α_1	α_2
mm 0,25	-5°	-15°
0,50	-10	-22
0,75	Pas d'étincelle.	

D = 2mm,50.		
0,25	-15	-18
0,50	-24	-30
1,00	-52	-70
2,00	-60	-80
3,00	Pas d'étincelle.	

D = 5 millimètres.		
h	α_1	α_2
mm 0,25	-8°	-13°
0,50	-18	-36
1,00	-22	-45
2,00	-65	-75
4,00	-90	-90
8,00	Pas d'étincelle.	

Lorsqu'il n'y a dans le circuit induit qu'une seule interruption, on observe quelques anomalies, pour de très-petites distances de la vis micrométrique au mercure. Si la direction de la décharge inductrice est telle que les décharges inverses soient dirigées de la surface du mercure vers la pointe de la vis, il arrive assez souvent que l'effet des décharges directes est prédominant, ou qu'il détruit exactement l'effet des décharges inverses, de manière qu'il n'y a pas de polarisation sensible. La raison de ce phénomène est rendue assez évidente par ce qui a été dit plus haut.

La distance des spirales, la conductibilité du circuit du second ordre, la nature chimique du liquide placé dans l'appareil de décomposition, n'ont pas d'influence sur la marche générale des phénomènes.

Enfin, la constitution du circuit du premier ordre est également indifférente; on en jugera à l'inspection du tableau suivant, qui contient les résultats d'une expérience où l'on avait introduit dans le circuit du premier ordre une colonne d'eau salée, d'environ 1 décimètre de longueur sur

1 centimètre de diamètre (équivalente à 3 000 mètres d'un fil de cuivre de 1 millimètre de diamètre) :

D = 2mm,50.			D = 5 millimètres.		
h	α_1	α_2	h	α_1	α_2
mm 0,25	— 6°	— 21°	mm 0,25	— 11°	— 18°
0,50	— 22	— 30	0,50	— 25	— 30
1,00	— 50	— 55	2,00	— 60	— 60
2,00	— 60	— 70	4,00	— 90	— 90
3,00	Pas d'étincelle.		8,00	Pas d'étincelle.	

Ces expériences doivent être remarquées; elles affaiblissent une objection qui pourrait être opposée à la méthode générale. Il n'est pas évident, en effet, que la présence, dans le circuit induit, d'une colonne liquide dont la résistance équivaut toujours à celle d'une immense longueur de fil métallique, n'altère pas la constitution de la décharge induite; mais l'hypothèse devient très-probable lorsqu'on voit la présence de cette colonne liquide n'influer en rien sur les propriétés inductrices de la décharge du premier ordre.

Quant aux solutions de continuité qui peuvent exister dans le premier circuit induit, leur effet ne peut être évidemment que d'affaiblir (probablement dans le même rapport) les deux décharges induites dans le deuxième circuit par la décharge inverse du premier ordre. L'une des décharges ainsi affaiblies est d'ailleurs directe, l'autre inverse; il est à présumer, par conséquent, que la prédominance des décharges inverses sur les décharges directes doit se conserver. Cette prévision est confirmée par l'expérience.

§ IV. — *De la décharge latérale.*

Nos expériences confirment l'analogie admise par divers physiciens entre les phénomènes d'induction produits par

l'électricité ordinaire et les phénomènes correspondants produits par les courants voltaïques. La cause de ces phénomènes est sans doute une action particulière, résultant du mouvement de l'électricité, et essentiellement distincte de l'*influence* que l'électricité libre de la batterie exerce sur les conducteurs voisins. D'ailleurs, pour reconnaître la différence de ces deux ordres de faits, il suffit de remarquer que la direction de la décharge induite change en même temps que celle de la décharge inductrice, et ne dépend pas de la nature de l'électricité libre de la batterie.

Néanmoins, M. Knochenhauer (1) a considéré les phénomènes d'induction comme de simples effets d'influence dus à l'électricité libre; et, comme il a appuyé son opinion de quelques expériences nouvelles, il est nécessaire de la discuter.

M. Knochenhauer a d'abord cherché la loi suivant laquelle varie la quantité d'électricité maintenue à la surface d'une sphère communiquant au sol, par l'attraction d'une autre sphère communiquant avec l'armature interne d'une batterie, quand on fait varier la distance des deux sphères. Des expériences très-nombreuses et très-bien concordantes lui ont fait voir que le logarithme de cette quantité varie proportionnellement à la racine carrée de la distance. La même loi s'applique au cas où les deux sphères sont remplacées par deux fils parallèles d'une grande longueur.

Ensuite, M. Knochenhauer a comparé l'échauffement produit dans un thermomètre à air par une décharge électrique, transmise par un fil métallique d'une grande longueur, et l'échauffement produit dans un autre thermomètre à air par la décharge induite dans un fil parallèle au précédent. La racine carrée du rapport des deux échauffements a varié exactement suivant la loi précédente. On sait d'ailleurs que, dans une décharge électrique, l'échauf-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XVII.

fement d'un fil métallique est proportionnel au carré de la quantité d'électricité en mouvement : la racine carrée du rapport des échauffements exprime donc le rapport des quantités d'électricité en mouvement dans la décharge directe et dans la décharge inductrice.

De l'identité des deux lois, M. Knochenhauer a conclu l'identité des phénomènes; mais je crois que l'identité signalée par ce physicien n'existe qu'en apparence. En effet, l'échauffement observé dans le circuit inducteur est d'autant plus faible, que le fil induit est à une plus petite distance, par suite de l'influence que la décharge induite exerce sur la décharge inductrice (1); au contraire, la quantité d'électricité accumulée sur la sphère communiquant à l'intérieur de la batterie, est d'autant plus grande que la sphère communiquant au sol est plus voisine. Par conséquent, si M. Knochenhauer avait comparé au rapport des élévations de température, non pas la quantité absolue d'électricité accumulée sur la sphère communiquant au sol, mais le rapport des charges électriques des deux sphères, il eût trouvé que ces deux rapports variaient suivant des lois toutes différentes.

Si l'influence de l'électricité libre de la batterie n'est pas la cause de la décharge induite, c'est la cause d'un autre mouvement électrique, qui ne dépend en aucune manière de la direction de la décharge principale. Ce mouvement, auquel on a donné le nom de *décharge latérale* (*lateral discharge, Seiten-Entladung*), est une décomposition instantanée du fluide neutre des conducteurs voisins, en vertu de laquelle le fluide contraire au fluide libre de la batterie est attiré vers le fil inducteur, et le fluide semblable est repoussé.

---

(1) Voir à ce sujet les Mémoires de M. Riess. (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXXIV, et *Poggendorff's Annalen der Physik und der Chemie*, tome LI.)

La décharge latérale a été connue des physiciens bien avant la décharge induite, puisqu'il en est fait mention dans l'*Histoire de l'Électricité* de Priestley, et dans le *Traité de Physique* de M. Biot. Je crois cependant qu'on verra avec intérêt quelques expériences par lesquelles j'ai manifesté la décharge latérale dans tous les appareils qui servent à obtenir la décharge induite.

Voici d'abord l'expérience de M. Biot :

« On isole un conducteur cylindrique, et on le fait
» toucher à la batterie qui communique avec le sol. Vis-
» à-vis une des extrémités de ce conducteur on en place
» un autre aussi isolé, mais séparé du premier par un
» petit intervalle; au moment de la décharge, il s'échappe
» une étincelle du premier conducteur au second, et un
» électroscope, placé sur ce dernier, s'élève et s'abaisse en
» un instant (1). Si l'on veut terminer ce second conduc-
» teur par un pistolet de Volta, dont l'autre extrémité com-
» munique avec le sol, la décharge latérale enflamme la
» gaz détonant. » (Biot, *Traité de Physique expérimentale et mathématique*, tome II, page 452.)

L'expérience de Priestley est un peu moins simple. On décharge une bouteille de Leyde par une chaîne métallique, de manière que quelques anneaux de l'une des extrémités se trouvent en dehors de la décharge. On voit, au moment de la décharge, partir des étincelles entre ces anneaux.

Un conducteur soumis à l'induction, et placé, en conséquence, dans le voisinage du conducteur d'une décharge, est toujours le siége d'une décharge latérale qui peut, dans certains cas, simuler une véritable décharge induite. Les expériences suivantes, dont les résultats sont tout à fait indépendants de la forme des appareils d'induction, feront voir à quelles erreurs on serait exposé si l'on considérait

---

(1) La divergence de l'électroscope persiste réellement pendant quelques instants.

comme décharge induite tout mouvement électrique excité dans ces appareils pendant la décharge inductrice :

1°. Si les deux bouts du fil induit sont éloignés l'un de l'autre, et voisins de deux conducteurs isolés, au moment où circule la décharge électrique, on voit partir une étincelle de chaque bout du fil, et les conducteurs se trouvent chargés d'une électricité semblable à celle de la batterie. Cette expérience est décrite dans le Mémoire de M. Henry.

2°. Si le circuit induit est fermé, et qu'on en approche un conducteur isolé, il part une étincelle, du fil vers le conducteur, au moment de la décharge, et le conducteur est encore chargé d'une électricité semblable à l'électricité libre de la batterie.

3°. Si, dans les deux expériences précédentes, on approche du fil induit, outre les conducteurs isolés, un conducteur communiquant au sol, il part encore des étincelles vers tous les conducteurs, mais les conducteurs isolés sont chargés d'une électricité contraire à celle de la batterie.

4°. Si le circuit induit est divisé en deux parties distinctes, et d'ailleurs isolé, chacune de ces parties contient de l'électricité libre après la décharge. La partie voisine du circuit inducteur est chargée d'une électricité contraire, et la partie éloignée d'une électricité semblable à l'électricité libre de la batterie.

5°. Le sens de la décharge inductrice n'a aucune influence sur ces phénomènes.

6°. Les mêmes expériences peuvent être faites sur le circuit du second ordre, aussi bien que sur celui du premier ordre.

7°. Ces phénomènes sont d'autant plus sensibles, que la tension de l'électricité est plus forte, quelle qu'en soit d'ailleurs la quantité.

8°. Si le conducteur induit est très-voisin du conducteur principal, il part une étincelle, et le conducteur induit se

charge d'une électricité semblable à l'électricité libre de la batterie.

La raison de ces phénomènes est d'ailleurs facile à apercevoir. En effet, les deux surfaces que met en rapport le fil conducteur d'une décharge électrique sont ordinairement chargées de quantités d'électricité fort inégales; et, bien qu'en définitive chaque surface perde exactement la même quantité d'électricité, on conçoit cependant qu'au moment de la décharge, en chaque point du fil conducteur, il puisse y avoir un excès d'électricité libre, agissant par influence sur les corps voisins (1). Tous les phénomènes de la décharge latérale sont, en conséquence, d'autant moins évidents, que le rapport des électricités accumulées sur les deux armatures de la batterie est plus voisin de l'unité.

Il est à peine nécessaire de faire remarquer de quelles erreurs la décharge latérale peut être la source dans les expériences faites à l'aide du condensateur; mais je me suis assuré que cette même décharge n'a pas d'influence sur les phénomènes de polarisation, dont l'observation a été l'objet principal de mes expériences. Le circuit induit étant ouvert, j'ai mis l'une de ses extrémités en rapport avec l'un des fils de platine de l'appareil de décomposition, et j'ai fait communiquer avec le sol le deuxième fil de platine. Quelque forte que fût la charge de la batterie, je n'ai jamais observé de polarisation sensible.

(1) Cet excès d'électricité libre se porte probablement à la surface du fil, comme l'électricité en équilibre sur un conducteur. Cela du moins paraît résulter d'un phénomène assez curieux observé par M. Poggendorff. Si l'on fait passer la décharge d'une batterie à travers un fil métallique, le fil paraît illuminé dans toute sa longueur et donne des étincelles perpendiculairement à sa direction; si le fil est plié en deux parties parallèles, le côté extérieur du fil est seul lumineux; si le fil est en hélice, c'est l'extérieur de l'hélice. (*Poggendorff's Annalen der Physik und der Chemie*, tome XLIII.)

SUR UNE NOUVELLE MODIFICATION DU PHOSPHORE ;

Par M. A. SCHROETTER.

(Mémoire présenté à la Classe des sciences de l'Académie Imp. de Vienne.)

On sait, depuis longtemps, que le phosphore exposé à l'action de la lumière se colore en rouge. On admet que cette modification peut se produire également dans le vide ou dans tous les gaz sans action chimique sur le phosphore ; néanmoins, d'après Vogel, le phosphore devient, non pas rouge, mais blanc dans l'azote. Les opinions les plus variées ont été émises sur les causes de ces faits curieux ; on est aussi peu fixé sur l'explication des phénomènes que sur les circonstances qui président à ces transformations.

M. Berzelius attribue la coloration du phosphore en rouge à une modification sans combinaison ; cette opinion a acquis de la vraisemblance par les faits importants découverts par ce savant relativement au mode d'action du phosphore sur le soufre et à la formation des sulfophosphures métalliques.

D'autres chimistes considèrent le phosphore coloré en rouge comme un mélange de phosphore et d'oxyde de phosphore. L. Gmelin, qui partage cette opinion (*voy.* son Manuel, tome I, page 560), admet comme probable que le phosphore, lorsqu'il devient rouge dans le vide ou dans un gaz inerte sous l'influence de la lumière, n'a pas été bien desséché ; que dès lors il pourrait y avoir fixation d'oxygène par suite de la décomposition de l'eau.

Tel était l'état de nos connaissances sur cette question, lorsque je fus chargé, au mois de juin 1845, d'étudier de plus près cette transformation.

Il me parut, avant tout, nécessaire de reconnaître si la présence de l'oxygène libre ou combiné était indispensable à la production du phénomène..

A cet effet, j'introduisis du phosphore parfaitement pur et blanc, et aussi sec que possible, dans un tube à boule qui fut mis en communication avec un appareil à acide carbonique.. L'appareil fut préalablement balayé d'air, et le gaz desséché par son passage à travers des tubes appropriés; le tube contenant le phosphore était en communication, par une de ses extrémités, avec un tube à chlorure de calcium; par l'autre extrémité, il communiquait avec un tube plongeant dans l'eau.

On fit passer le gaz sur le phosphore jusqu'à ce que les bulles qui s'échappaient de l'appareil fussent complétement absorbables par la potasse; le tube fut alors chauffé peu à peu jusqu'à une température supérieure à 100 degrés pour enlever toute l'humidité. Ce résultat obtenu, on fondit à la lampe l'extrémité du tube en communication avec l'appareil à gaz, puis également l'autre extrémité. Le phosphore ainsi desséché parfaitement, et privé de tout contact avec l'oxygène, fut exposé à l'action de la lumière. Il ne tarda pas à se colorer en rouge, et d'autant plus promptement que la lumière était plus intense. Au surplus, même à la lumière diffuse, à une température d'environ 14 degrés centigrades, l'action de la lumière ne s'exerçant qu'après son passage à travers une couche d'eau, on remarque que le phosphore se colore en rouge intense au bout de quelques jours. Il est facile de voir que le phosphore ne se colore pas dans toute sa masse, comme on l'a cru, mais il s'en détache des particules rouges à un état assez divisé. La même expérience réussit également en employant l'hydrogène ou l'azote purs au lieu de l'acide carbonique.

Lorsqu'on employait l'azote, on l'extrayait d'un gazomètre, et avant de le faire passer sur le phosphore, on lui faisait traverser une colonne de cuivre métallique réduit,

divisé et incandescent. A l'ouverture des tubes qui contenaient le phosphore devenu rouge, on n'a jamais constaté que le gaz intérieur eût acquis la moindre odeur lorsque le phosphore avait été préalablement parfaitement desséché. Il n'en est plus de même quand le phosphore est employé humide.

Les expériences qui précèdent prouvent, ce me semble, avec évidence, que la transformation du phosphore sous l'influence de la lumière ne saurait être attribuée à une oxydation. Je prouverai plus bas que le corps rouge qui se sépare n'est autre chose que du phosphore pur, mais à un état particulier et amorphe.

Je songeai alors à examiner si d'autres agents que la lumière pouvaient opérer cette même transformation. Je fus naturellement conduit à essayer l'action de la chaleur.

Je disposai en conséquence l'appareil suivant :

Je fis souffler une boule dans le col d'une cornue en verre dur; j'introduisis du phosphore sec à la fois dans la panse de la cornue et dans la boule soufflée; l'extrémité du col de la cornue fut mise en communication avec un tube en verre courbé, dont la branche verticale avait la hauteur d'un baromètre et plongeait dans le mercure. La partie du col de la cornue comprise entre le dôme et la boule soufflée contenait du chlorure de calcium. La tubulure était traversée par un thermomètre engagé dans un bouchon, et dont le réservoir plongeait dans le phosphore.

L'appareil ainsi disposé, je chauffai d'abord le phosphore contenu dans la boule, de manière à l'allumer et à absorber ainsi tout l'oxygène contenu dans la cornue; pour dégager l'humidité que pouvait encore contenir le phosphore, je chauffai la panse jusqu'à 100 degrés, et j'abandonnai ensuite le tout au refroidissement.

Le mercure s'éleva dans le tube, et s'y maintint à une hauteur stationnaire.

Après avoir ainsi enlevé les dernières traces d'humidité,

et étant bien sûr d'avoir absorbé tout l'oxygène de l'appareil, on a chauffé le phosphore à une température plus haute, et que l'on n'a élevée qu'avec lenteur. D'abord on ne remarqua pas de changement; le phosphore paraissait transparent, se sublimait déjà vers 150 degrés centigrades, et se condensait en gouttes limpides comme de l'eau qui retombaient dans la panse de la cornue.

Lorsque le thermomètre atteint la température de 226 degrés centigrades, et qu'on le maintient longtemps stationnaire, on observe d'autres phénomènes qui avaient déjà été aperçus depuis longtemps, mais dont personne n'avait reconnu la cause, et dont je n'aurais peut-être moi-même pas tenu compte, si mon attention n'avait été fixée sur ce sujet par des observations antérieures. Le phosphore prend en effet bientôt la couleur d'un rouge carmin, qu'il acquiert par l'action de la lumière; il s'épaissit peu à peu, se fonce en couleur, et devient finalement tout à fait opaque. Cette transformation du phosphore n'est pas subite, elle est successive. J'ai donc pu observer, très-distinctement, qu'il se sépare une poussière rouge qui gagne le fond du vase, et dont la quantité augmente ensuite rapidement en se distribuant uniformément dans toutes les parties de la masse. Lorsqu'on maintient le phosphore pendant quarante-huit ou soixante heures et sans interruption à une température comprise entre 240 et 250 degrés centigrades, il se dépose au fond du vase une couche solide plus ou moins épaisse de phosphore amorphe, tandis que la couche supérieure reste encore formée d'une certaine proportion de phosphore ordinaire, mêlée cependant d'une assez forte quantité de phosphore amorphe.

Si, après le refroidissement, on introduit dans la cornue de l'eau à 50 ou 60 degrés centigrades, la couche supérieure entre seule en fusion, et l'on peut en extraire, à la manière ordinaire, des baguettes moulées, colorées uniformément en rouge de corail dans toutes les parties de leur masse : ces

baguettes sont plus dures et plus tenaces que le phosphore ordinaire. Lorsqu'on les brise, ce qui exige un effort plus grand que d'habitude, il apparaît, au moment de la rupture, une lueur, et le phosphore s'allume alors même que sa température initiale se trouverait à o degré.

La température à laquelle le phosphore passe à l'état amorphe n'est pas susceptible d'une détermination bien précise; car, à une température un peu plus basse, le même effet peut se produire, seulement au bout d'un temps plus long. J'ai vu la transformation s'opérer à 215 degrés centigrades par un traitement prolongé; l'effet est le plus rapide entre 240 et 250 degrés, comme je l'ai dit plus haut. L'action simultanée de la chaleur et de la lumière favorise l'action et la rend plus prompte, toutes choses égales d'ailleurs.

Ainsi la lumière ou la chaleur peuvent amener dans l'état du phosphore une transformation isomérique ou *allotropique*, suivant l'expression créée par M. Berzelius; du moins les faits exposés ci-dessus rendent déjà cette opinion éminemment vraisemblable. Cette assertion se trouvera, je pense, mise à l'abri de toute contestation par l'exposé qu'on trouvera plus bas. Il sera établi, en effet, que le corps rouge n'est autre chose que du phosphore amorphe, qui est au phosphore cristallin ce que le charbon amorphe est au diamant ou au graphite.

Pour démontrer cette proposition il était indispensable, soit d'isoler le corps rouge et de démontrer par des déterminations quantitatives qu'il forme des combinaisons identiques et unies dans les mêmes proportions que celles du phosphore ordinaire, soit de préparer le corps en question dans des conditions capables d'exclure la présence de tout corps étranger, puis de revenir au phosphore ordinaire sans changement de poids. J'ai préféré recourir à cette dernière voie, qui me mettait à l'abri des erreurs attribuables aux observations et à la valeur des équivalents.

Comme il s'agissait d'écarter toutes les influences pertur-

batrices pour organiser une expérience et un appareil conçus avec méthode, je crois devoir exposer avec détails la manière dont j'ai opéré.

Il a fallu modifier un peu l'appareil servant à la préparation.

J'ai fait souffler plusieurs boules dans un tube en verre dur, comme on le voit dans la *fig.* 1, *Pl. II.* En *c* je mis du phosphore bien desséché; l'extrémité *a* du tube fut mise en communication avec l'appareil dégageant de l'acide carbonique pur et sec; la branche *g* du tube courbé avait la hauteur d'un baromètre et plongeait dans le mercure. On fit circuler de l'acide carbonique dans l'appareil, jusqu'à ce que le gaz qui se dégageait en *h* fût complétement absorbable par la potasse caustique.

Alors le phosphore fut chauffé un peu au-dessus de 100 degrés pour chasser les dernières traces d'humidité par le courant de gaz sec : c'est une précaution qu'il ne faut jamais négliger. Le tube se trouvant ainsi complétement desséché, on a chauffé l'étranglement *b* du tube, et l'on a fermé au chalumeau.

Cela fait, on a chauffé le phosphore à la température où il commence à se transformer, et on l'a maintenu longtemps à cette température. Il n'y eut ni absorption ni dégagement de gaz, et il ne s'en est pas produit davantage en forçant la température jusqu'à l'ébullition du phosphore qui a distillé de la première dans la seconde boule; le produit s'est condensé à l'état d'un liquide limpide, un peu jaunâtre, réfractant fortement la lumière, tandis que la partie rouge est restée dans la première boule. Le phosphore de la boule *d* a été traité de la même manière, c'est-à-dire que l'on a chassé la partie non transformée dans la boule *e* par sublimation; enfin le même traitement a été renouvelé pour le phosphore de la boule *e*, de sorte qu'à la fin du traitement les boules *c*, *d*, *e* contenaient seules le phosphore

rouge, tandis que la boule *f* contenait seule le phosphore inaltéré.

On recommença alors à chauffer la boule *c*; la température se trouvant suffisamment élevée, le phosphore rouge s'est lui-même volatilisé sans résidu, et s'est condensé dans la boule froide en gouttelettes limpides comme le phosphore ordinaire. On continua de la même manière avec les autres boules, de sorte que la totalité du phosphore s'est trouvée ramenée à son état initial en arrivant dans la dernière boule *f*. Après le refroidissement, il n'y a eu ni élévation ni dépression de la colonne de mercure. Ainsi le phosphore a pu, dans une atmosphère inerte, passer de son état ordinaire au rouge, et de cette modification revenir à son état primitif. La même expérience a été faite avec le même résultat, en remplaçant l'acide carbonique par l'hydrogène ou par l'azote, l'un et l'autre soigneusement desséchés.

L'azote peut être employé d'une manière très-simple, en absorbant l'air par le phosphore même de l'appareil échauffé. En dernier lieu, j'ai réussi à opérer la transformation dans un tube plein d'hydrogène et scellé aux deux bouts.

Le phosphore a été desséché dans un tube, comme on le voit *fig.* 2, au moyen d'un courant d'hydrogène. Le tube a été ensuite scellé à la lampe en *a* et en *b*. Le phosphore chauffé dans ce tube devient rouge; en chauffant davantage, le phosphore rouge se volatilise et se condense à l'état de phosphore ordinaire, en inclinant convenablement l'appareil. Ainsi disposée, l'expérience peut trouver place dans un cours, et je ne sache pas de résultat plus saisissant à produire sous les yeux des assistants, comme exemple des modifications isomériques qu'un même corps peut présenter.

Je ne puis passer sous silence un fait que j'ai eu plus d'une fois occasion d'observer lors de ces expériences.

Le phosphore qui a été plusieurs fois distillé d'une boule à l'autre, qui paraît limpide et qui réfracte considérablement la lumière, reste ordinairement liquide pendant très-longtemps, même lorsqu'on imprime de très-fortes secousses au tube. J'ai vu du phosphore liquide ainsi obtenu, rester liquide pendant *trente-six* jours à une température qui est souvent descendue dans l'intervalle jusqu'à 5 degrés centigrades au-dessous de zéro; la congélation ne s'est produite que sous l'influence de la lumière diffuse lorsque la coloration rouge commença à se manifester.

Le phosphore possède donc la propriété de pouvoir rester dans certaines conditions inaccoutumées, liquide à une température bien inférieure à celle de son point de solidification, comme cela a été constaté pour d'autres corps. Il pourra être intéressant d'étudier les propriétés physiques qu'il possède à cet état et les phénomènes qui accompagnent son changement d'état, c'est-à-dire son passage à l'état cristallin.

Lors de l'expérience faite avec le tube scellé aux deux bouts et rempli d'hydrogène, il m'avait paru que la transformation s'opérait plus lentement, toutes choses égales d'ailleurs, que dans le tube à boule rempli d'acide carbonique, et décrit plus haut.

Pour reconnaître si la pression avait réellement une influence sur le phénomène, je plaçai le phosphore dans un tube en T, dont la branche horizontale portait plusieurs boules; l'une de ces deux branches horizontales communiquait avec l'appareil à dégagement gazeux, l'autre était en communication avec une pompe à main : la branche verticale avait la hauteur d'un baromètre et plongeait dans le mercure. La première boule contenait le phosphore. L'expérience fut conduite comme avec l'appareil précédent, avec la différence qu'on maintint la colonne de mercure soulevée à 73 centimètres de hauteur. On chauffa pour obtenir la modification rouge, mais on ne parvint pas à la

reproduire dans ces conditions. La cause de cette particularité doit tenir, ce me semble, à ce que le phosphore distille sous cette pression à une température plus basse que celle de la transformation du phosphore. Pour m'en convaincre, je fis les deux expériences suivantes :

Un tube à trois boules fut mis en communication avec un tube courbé à angle droit; la partie horizontale, de 35 centimètres de long environ, contenait du chlorure de calcium. Le tube vertical, de 82 centimètres de hauteur environ, et de 10 millimètres de diamètre, plongeait dans le mercure. Le tube contenant le phosphore sec, une fois rempli d'acide carbonique desséché, on fondit la pointe et l'on introduisit un peu de potasse dans le tube vertical, ce qui souleva une colonne de mercure de 740 millimètres. En ce moment le baromètre marquait 753 millimètres; la pression n'était donc que le $\frac{1}{58}$ de la pression initiale. Il ne fut pas possible d'obtenir la modification rouge.

En faisant passer de l'acide sulfurique dans le tube, on fit dégager l'acide carbonique primitivement absorbé, et le mercure reprit son niveau ; il fut dès lors facile de produire la transformation du phosphore.

Pour démontrer que l'influence d'une faible pression s'opposait à la transformation du phosphore en abaissant simplement le point d'ébullition de ce corps qui échappait à la réaction en se volatilisant, j'ai fait l'expérience suivante :

Une certaine quantité de phosphore fut placée dans une cornue tubulée dont le col communiquait avec un tube en T, à longue branche manométrique plongeant dans le mercure ; par l'une des branches horizontales on pouvait amener un courant d'acide carbonique sec. Un thermomètre engagé dans la tubulure de la cornue plongeait dans le phosphore ; de cette façon on était maître de modifier la pression en faisant agir une pompe, tandis qu'on élevait la température du phosphore. Voici les résultats obtenus pour

le point d'ébullition du phosphore à diverses températures :

Pression en millimètres.	Point d'ébullition correspondant.
120	165°
173	170
204	180
266	200
339	209
359	218
393	226
514	230

Je n'ai pas eu pour but de déterminer ces chiffres avec la dernière rigueur; mais j'ai seulement voulu démontrer qu'à une pression moindre que 393 millimètres, le passage du phosphore à l'état amorphe ne peut plus avoir lieu, parce que son point d'ébullition sous cette pression est inférieur à 226 degrés : or cette température est la limite inférieure nécessaire pour la transformation. Il eût été intéressant d'examiner comment les choses se passeraient en chauffant sous une pression supérieure à celle de l'atmosphère : je n'ai pas cherché à poursuivre dans cette direction des expériences qui n'eussent pas été d'ailleurs sans danger.

Tous les résultats qui précèdent confirment dans l'opinion que le changement du phosphore, qui devient rouge, constitue une de ces modifications appelées *allotropiques* par M. Berzelius. Il est remarquable que le diamant éprouve par la chaleur une modification semblable. Il est très-probable que plusieurs autres corps simples pourront éprouver des modifications analogues; c'est un sujet sur lequel je me propose de revenir.

Pour isoler le phosphore amorphe, j'ai d'abord essayé de recourir à la distillation pour isoler le phosphore non modifié. Cette opération réussit, mais le phosphore modifié que l'on obtient comme résidu est sous forme de croûtes

qui adhèrent au verre et sont fort difficiles à détacher; d'autre part, on s'exposerait à en perdre en voulant le distiller, car le point d'ébullition du phosphore modifié est très-voisin de la température qui détermine le retour du produit à l'état de phosphore ordinaire.

Il est préférable de recourir à l'emploi du sulfure de carbone, qui a la singulière propriété de ne pas dissoudre le phosphore amorphe, tandis qu'il dissout fort bien le phosphore ordinaire (1); que l'on arrose, en effet, le phosphore devenu rouge avec du sulfure de carbone, la partie amorphe reste sous forme de poudre rouge, à moins qu'on ait par trop élevé ou trop prolongé l'action de la température. Dans le cas opposé, au lieu d'une matière pulvérulente on obtient des morceaux cassants, qu'il faut préalablement pulvériser sous l'eau avant de les traiter par le sulfure de carbone. On sépare le phosphore amorphe par le filtre, en ayant soin de maintenir celui-ci constamment plein de la dissolution; car, tant qu'il reste du phosphore en dissolution, on s'exposerait à ce que le produit divisé, abandonné à la surface du papier par l'évaporation, prît feu à l'air. On évite cet inconvénient en lavant sans interruption, avec du sulfure de carbone, jusqu'à ce que la liqueur filtrée, concentrée dans une capsule de platine, n'abandonne plus de dépôt de phosphore.

Pour purifier complétement le phosphore amorphe, on le fait bouillir avec une dissolution de potasse à 1,3 de densité; on le lave ensuite à l'eau, puis avec de l'eau aiguisée d'acide nitrique, enfin de nouveau à l'eau pure. A la rigueur, on peut se dispenser du lavage à la potasse en prolongeant le lavage au sulfure de carbone, puis en se débar-

(1) J'ai découvert pour la première fois cette propriété du sulfure de carbone en 1845; j'ai eu lieu de la constater sur un échantillon de phosphore devenu rouge à la lumière dans le laboratoire. La découverte de cette propriété a été jusqu'à un certain point le point de départ du présent travail.



rassant de ce liquide par une évaporation dans un courant d'acide carbonique.

Le phosphore amorphe ainsi obtenu se présente, quand il a été complétement desséché, sous la forme d'une poudre ténue sans structure cristalline, dont la couleur peut varier du rouge écarlate au rouge carmin foncé, et peut même passer au brun noirâtre, comme on le verra plus bas.

Lorsqu'on chauffe cette poudre rouge sous un liquide, sa couleur se fonce; néanmoins les traces qu'elle laisse sur le papier sont d'un brun rouge. En prolongeant l'action de la température, la couleur passe au violet foncé. La densité du phosphore amorphe a été trouvée à 10° = 1,964. Comme il est difficile d'obtenir très-exactement la densité d'une poudre aussi fine, et que l'eau mouille difficilement, j'ai cherché à apprécier l'exactitude de ce nombre par d'autres moyens. J'ai remarqué que le phosphore amorphe était plus dense que le phosphore ordinaire en fusion; en effet, il tombe au fond de ce dernier. J'ai donc déterminé la densité du phosphore liquide à 45 degrés centigrades (1), et je l'ai trouvée égale à 1,88; ainsi, dans tous les cas, moindre que celle du phosphore amorphe.

J'ai pris la densité du phosphore ordinaire solide à 10 degrés : j'ai trouvé des nombres compris entre 1,840 et 1,826, résultats qui s'accordent assez bien avec ceux de Böckmann, mais qui diffèrent considérablement de la densité 2,089 à 17 degrés, trouvée par Bœttger.

Le phosphore amorphe se conserve à l'air sans aucune altération. Il est insoluble dans le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther, l'huile de naphte et le protochlorure de phosphore; l'essence de térébenthine, et en général tous

(1) Le point de fusion du phosphore, d'après mes anciennes expériences, est exactement à 44°,3 centigrades. Depuis, j'ai eu connaissance des belles expériences de M. E. Desains (*Comptes rendus*, t. XXIII, p. 149), d'après lesquelles il a fixé le point de fusion du phosphore à 44°,2. J. Dawy avait indiqué 44°,5. Il faut donc considérer comme trop élevé le point de fusion 46°,25 centigrades indiqué par Heinrich.



les liquides qui ont un point d'ébullition élevé, en dissolvent une petite quantité à chaud. Mais je n'ai rencontré jusqu'à présent aucune substance capable de le dissoudre à chaud, pour l'abandonner par refroidissement à l'état amorphe.

Lorsqu'on chauffe le phosphore amorphe dans un tube au bain d'huile, dans une atmosphère d'acide carbonique, son retour à l'état ordinaire commence à 260 degrés centigrades. Lorsqu'on introduit de l'air atmosphérique dans l'appareil chauffé, la combustion commence à la température où le phosphore reprend son état primitif. Il est remarquable que la combustion commençant à 260 degrés, lorsqu'on fait pénétrer de l'oxygène, il faille pousser la température jusqu'à 300 degrés pour obtenir une combustion complète, attendu que l'acide phosphorique formé garantit une partie du phosphore de l'action de l'oxygène. Le phosphore amorphe ne répand aucune lueur dans l'obscurité à la température ordinaire; mais lorsqu'on le chauffe à une température voisine de celle de sa combustion, il commence à répandre une faible lueur : il perd cette propriété par le refroidissement.

Le phosphore amorphe ne se combine pas avec le soufre à la température de sa fusion, c'est-à-dire à 112 degrés; il y reste indissous, mais il se combine au soufre visqueux à la température d'environ 230 degrés, sans phénomène bien apparent. Le soufre redevient jaune par le refroidissement, et contient une petite quantité de phosphore.

Le chlore agit sur le phosphore amorphe à la température ordinaire, et fournit d'abord du protochlorure, puis du perchlorure de phosphore : l'action a lieu avec dégagement de chaleur, mais sans *production de lumière;* on n'obtient pas de résidu et il ne forme pas trace d'autres produits : le verre n'est nullement attaqué.

Il n'y a apparition de lumière que lorsqu'on fait réagir le chlore à chaud; mais alors la température s'élève assez pour opérer la transformation du phosphore. Si l'on cesse de

chauffer, l'action a lieu sans lumière. On voit donc que le phosphore ordinaire a seul la propriété d'émettre de la lumière en se combinant avec le chlore. Des différences de propriétés aussi tranchées n'ont pas encore été observées, que je sache, pour aucun corps simple et même pour aucun corps composé.

En réfléchissant aux phénomènes décrits plus haut, on se convaincra de l'attention que méritent certaines circonstances qui accompagnent la calcination de quelques oxydes, c'est-à-dire un dégagement marqué de lumière, dégagement qui a été signalé aussi par Henri Rose, lors du passage de certains corps amorphes à l'état cristallisé, par exemple pour l'acide arsénieux.

La dissolution aqueuse de chlore attaque le phosphore amorphe; il se forme de l'acide phosphorique et de l'acide chlorhydrique avec plus de rapidité qu'avec le phosphore ordinaire, ce qui tient probablement à l'état de division de la matière.

Mêlé avec le chlorate de potasse, le phosphore amorphe détone avec force lorsqu'on broie la matière dans une capsule émaillée; il y a production de lumière. Lorsqu'on chauffe simplement le mélange, la détonation est moins vive; elle a lieu à la température de fusion du sel.

Lorsqu'on verse de l'acide sulfurique dans de l'eau recouvrant un mélange de phosphore amorphe et de chlorate de potasse, le phosphore s'attaque, mais sans production de lumière.

Le brome attaque le phosphore amorphe à la température ordinaire, avec production de lumière; suivant les proportions, il se fait du protobromure ou du perbromure que je décrirai plus tard.

L'iode n'agit pas à la température ordinaire sur le phosphore amorphe : si on les chauffe dans un gaz inerte après les avoir mélangés, il y a fusion de la masse, et la combinaison s'opère sans dégagement de lumière; il se fait un

periodure jaune orangé et un iodure moins volatil cristallisé rouge écarlate, dont je ferai connaître plus tard les propriétés.

Ces combinaisons paraissent ne se former directement qu'avec le phosphore amorphe. Je n'ai pas encore constaté si l'iodure, obtenu par Cauvy en dissolvant le phosphore et l'iode dans le protochlorure de phosphore, était identique avec les cristaux rouges que j'ai obtenus. Le potassium et le sodium se comportent à l'égard du phosphore opaque comme avec le phosphore ordinaire; seulement la réaction exige une température plus élevée.

Une dissolution de potasse dissout le phosphore amorphe; à l'ébullition, il se dégage du phosphure d'hydrogène gazeux non inflammable spontanément : l'action est d'autant plus rapide que la dissolution est plus concentrée. On remarque, dans ce cas, que le phosphore amorphe divisé éprouve, avant de disparaître, une modification marquée dans sa couleur; il passe en effet au brun assez foncé pour paraître presque noir. Ce changement se manifeste au contact d'une lessive concentrée déjà à la température ordinaire, mais seulement au bout de vingt-quatre heures. Lorsque la lessive est étendue, il est nécessaire de prolonger l'ébullition : moins le phosphore est divisé et plus ce changement de couleur est difficile à obtenir. Lorsqu'on mêle le phosphore amorphe presque noir ainsi obtenu (et qui ne diffère pas notablement du phosphore rouge, d'après ce que j'ai vu jusqu'à ce jour) avec du phosphore ordinaire fondu, on peut obtenir des baguettes de phosphore presque noires, qui ressemblent au phosphore noir obtenu par M. Thenard, en refroidissant brusquement du phosphore chauffé pendant longtemps, phosphore dont j'ai vu des échantillons chez M. Dumas. Je dois convenir que je n'ai pas été plus heureux que d'autres chimistes, qui n'ont pas réussi à obtenir le phosphore noir en refroidissant brusquement le phosphore, chauffé même longtemps.

Je regarde comme très-probable que dans les expériences de M. Thenard il s'était d'abord formé du phosphore amorphe qui, dans des conditions qui ne sont pas encore bien établies, a pu prendre sa couleur la plus foncée. Ce phosphore brun-noir a dès lors communiqué sa couleur à toute la masse du phosphore ordinaire. Les chimistes qui possèdent des échantillons du phosphore noir de M. Thenard pourront maintenant décider la question, en traitant ce phosphore par le sulfure de carbone.

L'acide sulfurique, même concentré, n'agit pas sur le phosphore amorphe à froid; mais à la température de l'ébullition, il l'attaque avec dégagement d'acide sulfureux.

L'acide azotique l'oxyde avec effervescence et dégagement de vapeurs rutilantes : l'action est plus énergique qu'avec le phosphore ordinaire, à raison sans doute de l'état de division de la substance : broyé avec de l'azotate de potasse, le phosphore amorphe ne réagit pas; mais si l'on chauffe le mélange, il brûle sans explosion.

L'acide chromique dissous, et concentré, n'agit pas sur le phosphore amorphe, même en faisant bouillir. Mais si on broie ensemble, dans un mortier, de l'acide chromique et du phosphore amorphe, l'oxydation a lieu avec inflammation, mais sans explosion. Si, au contraire, on chauffe le mélange à la température de la transformation du phosphore amorphe, la réaction est des plus violentes.

Le bichromate de potasse sec, broyé avec le phosphore amorphe, donne lieu à une combustion sans explosion, tandis qu'elle avait lieu en chauffant. Le phosphore amorphe n'est pas attaqué par la dissolution bouillante de bichromate de potasse, même après addition d'un peu d'acide sulfurique. En chauffant ce liquide avec un mélange des deux phosphores, il y a réduction de l'acide chromique, et l'on obtient le phosphore rouge non attaqué à l'état de poudre très-divisée; une très-petite quantité de phosphore amorphe seulement se trouve attaquée, et l'on peut obtenir le phos-

phore rouge isolé à raison de la facilité avec laquelle, dans ce cas, il entre en suspension dans la liqueur : il peut être, à cet état, lavé avec facilité.

Le peroxyde de manganèse, broyé avec le phosphore amorphe, ne s'allume pas; en chauffant, il y a combustion avec lumière, mais sans explosion.

L'oxyde de plomb, extrait de son hydrate par une légère élévation de température, brûle le phosphore, avec une faible décrépitation, lorsqu'on broie le mélange ou lorsqu'on le chauffe. La combustion est moins vive quand on emploie la litharge; avec le minium la combustion a lieu faiblement, soit par la litharge, soit par la chaleur.

L'oxyde puce de plomb, broyé avec le phosphore amorphe, l'oxyde avec production de flamme et avec une légère détonation; si l'on chauffe, il se produit une explosion violente.

L'oxyde d'argent brûle le phosphore lorsqu'on le chauffe sans qu'il y ait explosion.

L'oxyde de cuivre n'agit pas sur la matière lorsqu'on se contente de broyer; à chaud, il y a combustion, mais sans détonation.

L'oxyde de mercure détermine la combustion sans bruit, et seulement partiellement, au contact des parties frottées; si l'on chauffe, il y a combustion, mais pas de détonation.

On peut broyer le phosphore amorphe avec du sucre, ou avec des substances organiques analogues, sans lui faire éprouver d'altération bien appréciable; circonstance qu'il peut être bon de connaître au point de vue pharmaceutique.

Le phosphore amorphe ne précipite aucun métal de sa dissolution.

Les détails qui précèdent suffisent pour bien caractériser cette nouvelle modification du phosphore.

On peut conclure que le phosphore amorphe :

1°. Est un corps dont les affinités sont beaucoup plus faibles que celles du phosphore ordinaire;

2°. Qu'il est insoluble comme le phosphore ordinaire ;

3°. Qu'il peut se combiner avec d'autres corps avec dégagement de lumière, mais avec bien moins d'énergie que le phosphore ordinaire ;

4°. Enfin, qu'il peut enlever l'oxygène à un grand nombre de combinaisons oxygénées, soit par le frottement, soit par la chaleur, avec production de lumière.

Au point de vue des applications, il pouvait être utile d'étudier le mode d'action du phosphore amorphe sur quelques oxydes, par exemple sur le minium, pour en tirer parti dans la fabrication des allumettes à frottement, des amorces à percussion, etc. Le peu d'hygrométricité du phosphore amorphe, sa moindre combustibilité, pouvaient rendre son emploi avantageux. Le seul inconvénient à l'adoption de ce produit dans l'industrie est la difficulté et la lenteur de sa préparation sur une grande échelle. Néanmoins les difficultés seraient levées si l'on pouvait empêcher le phosphore amorphe de former des croûtes en l'agitant pendant qu'on le chauffe. En effet, dans une expérience qui a duré cinquante heures, j'ai extrait 6 onces de phosphore opaque de 8 onces de phosphore ordinaire. En grand, le prix de revient augmenterait dans une plus forte proportion que la quantité de phosphore employé.

Enfin, j'ajouterai que quelques corps qui se trouvent actuellement entre les mains des chimistes, et qui passent pour de l'oxyde de phosphore, ne sont autre chose que du phosphore amorphe. Je considère la substance que M. Berzelius croit être du carbure de phosphore (*Traité de Chimie*, tome I, page 300) comme un mélange de charbon et de phosphore amorphe, dont la production dans la préparation du phosphore s'explique aisément.

Aussitôt que les circonstances me le permettront, je m'empresserai de communiquer les résultats des expériences entreprises pour combler les lacunes de ce travail, et en

même temps les faits qui pourraient répondre à la question de savoir si d'autres corps, tels que le soufre, le sélénium, l'arsenic, le tellure, ne seraient pas susceptibles de modifications analogues à celles du phosphore.

PRÉCIS D'UNE SÉRIE D'EXPÉRIENCES SUR LE DIAMAGNÉTISME;

PAR M. H.-C. OERSTED.

Dans la séance de la Société royale des Sciences de Copenhague du 30 juin, je présentai les résultats des recherches que j'avais faites sur le diamagnétisme, et j'en donnai un aperçu dans les Comptes rendus des travaux de la Société. Dans les vacances de cette Société j'ai continué mes recherches et j'en ai obtenu plusieurs nouveaux résultats. Comme le Mémoire qui en rendra compte ne paraîtra pas dans le cours de plusieurs mois, je me suis décidé à en donner un précis, qui puisse être communiqué à mes amis étrangers.

Mes recherches se rapportent aux célèbres découvertes diamagnétiques de M. Faraday, et aux développements qu'elles ont reçus par quelques savants allemands.

M. Faraday rencontra dans les expériences avec son grand électro-aimant une classe de corps qui sont repoussés par les deux pôles de l'aimant. On avait bien reconnu depuis longtemps cette répulsion dans un ou deux exemples; mais les recherches de l'illustre savant anglais ont donné à ce fait une généralité et une importance qui l'ont rendu l'objet de l'attention de tous les physiciens. M. A. Brugmanns avait déjà reconnu en 1778 que le bismuth est repoussé par les deux pôles de l'aimant. M. Becquerel père rencontra de nouveau cette répulsion tant par rapport au bismuth qu'à l'antimoine. M. Faraday trouva que son grand

électro-aimant produit cette répulsion presque sur tous les corps qu'il n'attire pas. Il découvrit, en même temps, que des pièces plus longues que larges des corps ainsi repoussés prennent, sous l'influence de l'électro-aimant, une position perpendiculaire à celle que prendrait sous les mêmes circonstances un corps attiré. C'est cette propriété qu'il appela *diamagnétisme*.

M. Reich à Freiberg, bien connu par ses belles expériences sur la déviation de la chute des corps qui tombent d'une grande hauteur, appliqua à la découverte du diamagnétisme l'observation, négligée par les autres physiciens, que les deux pôles de l'aimant employés ensemble ne produisent pas sur ces corps une répulsion égale à la somme des répulsions effectuées par chacun d'entre eux, mais égale à leur différence; de sorte que leur effet réuni soit nul quand leurs forces sont égales. En même temps il fit quelques expériences qui semblent indiquer que le pôle repoussant un corps diamagnétique produit, dans les parties voisines du corps diamagnétique, une force magnétique semblable à la sienne, non pas une force contraire, comme cela a lieu dans les corps attirés. M. Wilhem Weber confirma l'idée de M. Reich par des recherches savantes, et montra que les corps diamagnétiques reçoivent, par l'influence de l'électro-aimant, un magnétisme transversal ayant deux pôles, mais tellement disposés, que chacun d'eux a la même sorte de magnétisme que le pôle le plus proche de l'électro-aimant.

M. Poggendorff imagina des expériences bien décisives, qui ont l'avantage de prouver la nouvelle idée d'une manière facile; et M. Plucker y ajouta encore une nouvelle expérience, qui augmenta, sinon la certitude de l'idée, du moins la facilité de s'en convaincre.

Voilà les travaux qui ont servi de point de départ à mes recherches.

Je me servis pour mes expériences du grand électro-aimant de l'École polytechnique de Copenhague, formé

comme un U, et capable de porter 1 400 kilogrammes (1).

Il faut cependant remarquer qu'il n'était pas nécessaire de mettre toute sa force en activité pour ces expériences; mais on y fit rarement usage de moins de la moitié de cette force, quoique la plus grande partie d'entre elles pût être exécutée avec une force beaucoup plus faible, même avec un seul élément. Chaque extrémité de l'électro-aimant porte une pièce de fer horizontale, que nous appellerons une pièce polaire. Ces pièces polaires servent à donner à l'action de l'électro-aimant la direction horizontale. C'est entre les deux faces perpendiculaires situées vis-à-vis l'une de l'autre que l'on fait osciller le corps diamagnétique. Nous appellerons ces faces les faces polaires. Dans tous les cas où je n'ai pas indiqué d'exceptions, je me suis servi de pièces rectangulaires. Au commencement de mes expériences, je fis usage de pièces cylindriques; mais cette forme est moins convenable pour découvrir toutes les cir-

---

(1) Je me suis ici conformé à la manière ordinaire d'indiquer la force de l'aimant, quoiqu'elle laisse beaucoup d'incertitude, comme cela a été prouvé par des expériences sur cet électro-aimant que j'ai communiquées à la Société royale dans sa séance du 17 décembre 1847. Dans ces expériences, on essaya les poids que l'électro-aimant était capable de porter, lorsqu'on arma ses pôles de différentes masses de fer. Jusqu'à de certaines limites, la force de porter augmenta presque en proportion de la masse de l'armature; mais, ce qui mérite bien plus notre attention, c'est que la force de l'électro-aimant exprimée en poids ne suit pas le même rapport à la force électromotrice de l'appareil galvanique, lorsque l'armature est en contact avec l'électro-aimant, et lorsqu'elle en est à une certaine distance. Dans le contact, l'effet moyen de chaque élément galvanique fut de $712^{kil},5$. Mais deux éléments réunis ne donnèrent que 0,72 de la somme des effets particuliers des éléments; trois éléments réunis ne donnèrent que 0,48, huit 0,26, seize 0,125, de la somme des effets particuliers; de sorte que l'effet de seize éléments fut seulement le double de celui d'un élément. A la distance de $1^{mm},33$, l'effet d'un élément fut seulement 0,178 de celui du même élément, dans le cas du contact; mais l'effet augmenta tout autrement avec le nombre des éléments : seize éléments donnèrent ici quatre fois l'effet d'un seul. A la distance de $2^{mm},225$, l'effet d'un élément fut seulement 0,051 de celui produit en cas de contact; mais seize éléments donnèrent 9,4 fois l'effet que donna un seul. Ces recherches, qui demandent beaucoup de temps, seront poursuivies aussitôt que le permettront mes autres occupations.

constances qui doivent être prises en considération dans ces recherches.

Une aiguille diamagnétique suspendue horizontalement entre les faces polaires prend, comme on sait, la situation dite *équatoriale,* qui est parallèle aux faces polaires; mais si on l'élève un peu au-dessus des bords des faces polaires, elle prend la direction perpendiculaire aux faces polaires prolongées. Cette position est en même temps l'axiale; mais nous verrons dans la suite que c'est de la perpendicularité aux faces polaires qu'il s'agit ici. Ce phénomène se présente avec une promptitude remarquable, qui rend cette expérience fort convenable à beaucoup de recherches diamagnétiques. Quand on détourne l'aiguille de sa position perpendiculaire aux faces, elle la reprend en oscillant. Sa force directrice va en diminuant, à mesure qu'on l'élève plus au-dessus des pièces polaires. L'expérience a été faite avec beaucoup de corps diamagnétiques, avec du bismuth, du succin, de la nacre de perle, de l'écaille de tortue, de l'albâtre, du tuyau de plume, du soufre, du charbon de terre, etc.

Le changement de direction observé dans ces expériences se perd à mesure qu'on éloigne entre elles les faces polaires. A la distance de 17 millimètres, l'effet fut encore bien marqué, mais il est beaucoup plus fort dans de petites distances. Lorsque la distance fut diminuée jusqu'au point que le corps diamagnétique ne pût entrer entre les faces polaires, c'est-à-dire la position perpendiculaire aux faces polaires, la partie de l'effet qui a lieu au-dessus des faces polaires se montra avec beaucoup de force. Lorsqu'on suspend l'aiguille diamagnétique au-dessus du bord supérieur d'une des faces polaires, elle prend également la position dite *axiale,* perpendiculaire à ce bord, mais avec moins de force que sous l'influence des deux faces. En examinant la position que l'aiguille prend au-dessus des autres bords de la pièce polaire, on trouve qu'elle prend partout la posi-

tion perpendiculaire au bord à l'influence duquel on l'expose. Dans les cas où elle est exposée à l'action de deux bords à la fois, elle prend la position intermédiaire. Au-dessus du bord d'un coin de fer, posé avec sa base sur un des pôles de l'électro-aimant, l'aiguille prend aussi la position perpendiculaire à ce bord. Sur une pièce polaire cylindrique, l'aiguille placée avec son centre au-dessus du bord de la face polaire se place perpendiculairement à cette face; mais placée à quelque distance du bord, elle se tourne et prend la position perpendiculaire à la ligne qui peut être tracée parallèlement à l'axe, daus la partie la plus élevée de la surface cylindrique. Lorsqu'on prend pour pièce polaire un cylindre perforé, et qu'on fait alternativement descendre et monter l'aiguille diamagnétique parallèlement à la face polaire, on trouve que cette aiguille quitte la position parallèle aux faces polaires, et qu'elle prend la position dite axiale aussitôt qu'elle est placée vis-à-vis des trous de perforation. Pour cette expérience je me suis servi d'une aiguille de bismuth dont la longueur est seulement de 16 millimètres. En se servant de deux pièces polaires semblables, on obtient le même effet, mais beaucoup plus grand.

Lorsque l'aiguille diamagnétique est suspendue entre les faces polaires, elle a, conformément aux expériences des savants allemands déjà cités, des pôles magnétiques dans la direction transversale, disposés de telle manière, que le magnétisme de chaque côté est de même nature que celui du pôle le plus proche de l'électro-aimant. La manière la plus facile de s'en assurer est celle de Plucker, qui introduit entre les faces polaires et parallèlement à elles une petite barre de fer séparée des faces par quelque corps non magnétique. Comme les côtés de cette barre obtiennent par l'influence le magnétisme contraire à la face la plus proche, mais que chaque côté de l'aiguille a le même magnétisme que la face la plus proche, l'aiguille, maintenant

retenue par deux forces, oscille avec une beaucoup plus grande vitesse que sous la seule influence des faces polaires. Lorsqu'on élève l'aiguille diamagnétique au-dessus d'une pièce polaire, et qu'elle change sa direction, ses pôles magnétiques changent en même temps leur place. J'ai au commencement été induit en erreur par plusieurs phénomènes, qui dans la nouveauté de la recherche semblèrent fort compliqués, mais qui cependant paraissent fort simples lorsqu'on en a trouvé la loi. Dans le commencement, j'ai cru que l'aiguille diamagnétique au-dessus des pièces polaires avait dans chaque extrémité le magnétisme contraire à celui de la pièce polaire voisine; car la partie inférieure d'une barre de fer, influencée par la pièce, repoussa l'extrémité de l'aiguille qui se trouva au-dessus de cette pièce. J'avais trouvé cet effet non-seulement en plaçant le pôle repoussant du fer près de chaque côté, mais également au-dessus et au-dessous. Cependant des expériences ultérieures ont réfuté la conclusion que j'avais tirée des premières expériences. J'ai trouvé qu'un morceau de fer, qui n'est pas très-petit, reçoit de la pièce polaire qui agit sur lui, une force magnétique assez grande pour repousser la matière diamagnétique de l'aiguille, malgré les pôles qu'elle a reçus par l'influence exercée sur elle par l'électro-aimant. Pour découvrir les pôles diamagnétiques dans le cas dont il s'agit ici, il faut employer de très-petites pièces ou lames de fer; le plus souvent elles doivent seulement avoir le poids de 2 ou 3 grammes. Pour les mieux manier, je les ai fait attacher à des lames de zinc ou des pièces de bois. Par ce moyen je suis enfin parvenu à me convaincre que la partie inférieure de l'aiguille diamagnétique, suspendue au-dessus d'une pièce polaire, a le même magnétisme que celle-ci, et que sa partie supérieure en a le contraire. Dans les expériences sur cet objet, j'ai fini par l'usage d'une mince lame de fer, de la figure ☾, attachée sur un morceau de bois. Lorsque cette lame est placée sur la pièce polaire, elle

a dans sa partie supérieure le même magnétisme que la pièce polaire, et dans l'inférieure le contraire. Lorsque l'ouverture de cette courbe est vis-à-vis de l'aiguille, elle l'attire; mais lorsque sa partie supérieure est au-dessous, ou sa partie inférieure au-dessus de l'aiguille, elle la repousse.

Lorsque l'aiguille est tellement suspendue sur une des pièces polaires, que la prolongation d'une des faces perpendiculaires de cette pièce coupe l'aiguille en deux parties, on trouve que les pôles diamagnétiques produits par l'électro-aimant s'étendent hors de la partie qui se projette sur la surface supérieure de la pièce. Dans des expériences faites avec une aiguille de bismuth de 56 millimètres, cet effet s'étendit à peu près à 14 millimètres.

Lorsque l'aiguille fut coupée en deux parties égales par les faces perpendiculaires prolongées, on trouva que l'extrémité de l'aiguille la plus éloignée de la pièce polaire était sans polarisation.

Lorsque l'électro-aimant fut muni des deux pièces polaires, mises à la distance de 48 millimètres, je trouvai que la même aiguille avait des pôles diamagnétiques dans toutes ses parties. La moitié d'aiguille, qui fut tournée vers le pôle boréal, eut le magnétisme boréal à son bord inférieur, et l'austral au bord supérieur; l'autre moitié de l'aiguille eut, par l'influence du pôle austral, le magnétisme de ce pôle au bord inférieur, et le boréal au bord supérieur. Il y a donc opposition de magnétisme dans les deux moitiés de chaque bord pris à part, et dans chaque moitié entre les deux bords, le supérieur et l'inférieur.

Lorsqu'on fait osciller le corps diamagnétique entre les faces polaires, on trouve qu'il fait ses oscillations avec d'autant plus de vitesse qu'il est plus près d'un des bords de cette face. Dans une expérience dans laquelle l'électro-aimant fut activé par 16 élements galvaniques de Bunsen, et où la distance des faces polaires fut de 6 millimètres, une

aiguille de bismuth étant à distance égale des bords supérieurs et inférieurs de ces faces fit en 30 secondes 25 oscillations; mais, au niveau des bords, elle fit en temps égal 100 oscillations. Au-dessus des pièces polaires, dans la position axiale, l'aiguille fit seulement 19 oscillations en temps égal. Ces expériences ont été assez répétées et variées pour donner la plus parfaite certitude de ce qui a été énoncé ici; mais on n'a pas encore poussé la recherche assez loin pour en déduire une loi numérique exacte.

Lorsqu'on suspend à l'extrémité d'une balance, par un fil de cocon de soie, une aiguille horizontale de bismuth, de manière qu'on puisse faire descendre ou monter la balance, il se trouve que l'aiguille est d'autant plus fortement repoussée, qu'elle se trouve plus près d'un des bords des faces polaires. Cette répulsion fait, comme cela s'entend, monter l'aiguille lorsqu'elle est près des bords supérieurs, et la fait descendre lorsqu'elle est près des bords inférieurs; dans la position intermédiaire, elle ne monte ni ne descend. Lorsque l'aiguille se trouve suspendue au-dessus des pièces polaires, et par conséquent dans la direction perpendiculaire aux bords des faces polaires, elle est encore repoussée, mais beaucoup plus faiblement qu'étant dans la position dite équatoriale.

On avait jusqu'ici seulement reconnu les effets diamagnétiques dans les corps qui sont repoussés des deux pôles de l'aimant. Mes expériences ont montré qu'un effet semblable peut être produit dans la plupart des corps qui sont attirés par les deux pôles magnétiques; de sorte que ces corps constituent une nouvelle espèce de corps diamagnétiques. On peut distinguer ces deux classes par les dénominations de corps diamagnétiques *repoussables* et *attirables*.

Une aiguille faite d'un corps attirable par l'aimant, mais dont le magnétisme n'est pas de même nature que celui du fer et du nickel, suspendue entre les deux faces polaires de l'électro-aimant, prend, comme on le sait, la posi-

tion appelée par M. Faraday axiale; mais si on le fait monter au-dessus des bords supérieurs ou descendre au-dessous des bords inférieurs des faces polaires, il prend la position dite équatoriale. Les corps dans lesquels j'ai jusqu'à présent trouvé cette propriété, sont : le platine, le palladium, l'iridium, le titane, un alliage de 0,825 d'étain, 0,024 de bismuth, 0,108 de fer, le laiton, l'argentan, le charbon de bois, les coaks (le charbon de terre crû appartient aux corps diamagnétiques repoussables), l'obsidiane, le carbonate de fer naturel, le verre attirable, le bleu de Prusse, les solutions de fer.

Dans le plus grand nombre de ces corps, les pôles magnétiques qu'ils obtiennent durant l'influence de l'électro-aimant s'effacent presque aussitôt que cette influence cesse : cependant leur existence se trahit lorsqu'on change brusquement les pôles de l'électro-aimant, car alors plusieurs de ces corps tournent par un demi-cercle, comme le ferait une aiguille magnétique; d'autres ne tournent pas entièrement, mais font des oscillations par lesquelles s'indique leur tendance au changement de position. Mais on trouve quelques corps diamagnétiques attirables, tels qu'un morceau d'iridium dans ma possession, le charbon de bois et les coaks, qui retiennent plus longtemps les pôles, qu'ils ont acquis par l'influence, tellement qu'on peut s'en convaincre par des expériences sur la boussole. Les recherches expérimentales des phénomènes que présentent ces corps se compliquent par cette durée de la polarité, mais elles nous conduiront probablement à découvrir le rapport qui existe entre le magnétisme et le diamagnétisme.

Lorsqu'on suspend une aiguille faite d'un corps diamagnétique attirable au-dessus du bord supérieur ou au-dessous du bord inférieur d'une pièce polaire, elle prend une position parallèle à ce bord. Dans cette position parallèle, qui peut aussi bien être ou perpendiculaire à l'axe magnétique

de la pièce polaire, ou y être parallèle, ou avoir toute autre position que la figure de la pièce polaire comporte, la disposition des forces magnétiques dans l'aiguille est transversale, comme dans un corps diamagnétique repoussable, mais avec cette différence que sa partie inférieure a le magnétisme opposé à celui de la pièce polaire, et la partie supérieure à celui de même nature.

Je n'ai pas réussi à mettre le fer lui-même dans l'état diamagnétique. Un fil de fer, dont le diamètre n'est que de $\frac{1}{10}$ de millimètre, prend encore la direction axiale aussi bien au-dessus des faces polaires qu'entre elles, et cela avec une force qui semble près de rompre le fil de cocon de soie. On a varié cette expérience en mettant dans un tuyau de plume, qui est repoussable, un fragment du même fil de fer qui avait seulement 2 millimètres de longueur; mais cette disposition présenta encore les mêmes effets que le fer isolément. On obtint encore le même effet en remplaçant le fragment de fil de fer par une particule très-mince de limaille de fer; mais en introduisant, au lieu de fer, une pièce de paille, qui avait été plongée dans une solution de fer, on obtint les effets diamagnétiques des corps attirables. Le nickel donne les mêmes résultats que le fer. Ainsi le fer et le nickel doivent être appelés magnétiques dans un sens étroit. Quelques autres corps peuvent être dans le même cas; je présume que le cobalt en est.

Il y a donc une progression magnétique décroissante qui renferme les corps magnétiques proprement dits, les corps diamagnétiques attirables, les corps diamagnétiques repoussables. On peut considérer le magnétisme de ces derniers comme négatif, si l'on considère le magnétisme du fer et des corps diamagnétiques attirables comme positif.

L'effet qu'exercent les faces polaires sur les corps diamagnétiques attirables est, comme cela a lieu par rapport aux repoussables, plus fort lorsque le corps est placé plus près des bords supérieurs ou inférieurs que de leurs parties

intermédiaires. Une pièce de verre attirable, longue de 27 millimètres, qui fut suspendue entre des faces polaires ayant la distance de 29 millimètres, de sorte que les extrémités de cette aiguille ne furent éloignées des faces polaires que d'un millimètre, fut mise en oscillation chaque fois pendant 30 secondes. Dans une distance égale des bords supérieurs et inférieurs, elle fit seulement 4,5 oscillations dans les 30 secondes; mais au niveau des faces polaires, elle en fit 19.

Lorsque les faces polaires ont cette distance, l'aiguille ne prend pas la direction dite équatoriale quand elle est suspendue au-dessus de leurs bords. A la distance de 4,5 millimètres, elle fit 5,5 oscillations; à la distance de 13,5 millimètres, elle fit seulement 2,5 oscillations. On approcha les faces polaires jusqu'à 3 millimètres. L'aiguille, qui maintenant ne peut prendre la direction axiale entre les faces, montra cependant toute sa tendance à prendre cette position; mais élevée à la distance de 2 millimètres au-dessus de leurs bords, elle prit la position équatoriale, et fit 18 oscillations en 30 secondes. A la distance de $\frac{3}{10}$ de millimètre, elle fit 35 oscillations. A la distance la plus petite dans laquelle on put éviter son contact avec les pièces polaires, elle fit 45 oscillations.

On voit que les corps diamagnétiques, tant repoussables qu'attirables, font des oscillations plus nombreuses dans leur position parallèle aux faces polaires que dans la position perpendiculaire. Il faut cependant remarquer, comme il a été déjà fait à l'occasion d'une autre série des expériences ici rapportées, que les déterminations des nombres n'ont pas encore été poussées à l'exactitude nécessaire pour servir au calcul de leurs lois.

J'ai dernièrement fait quelques expériences sur l'influence qu'exerce la chaleur sur les corps diamagnétiques. Ces expériences ne sont pas encore assez nombreuses, mais elles me font cependant voir que quelques corps diamagné-

tiques attirants passent dans la classe des diamagnétiques repoussants par une température augmentée. Le seul corps qui m'ait montré cet effet dans un haut degré, c'est le laiton. Mes expériences analogues sur les autres corps ne sont pas encore assez décisives pour être rapportées ici.

SUR LA DIORITE ORBICULAIRE DE CORSE;

Par M. A. DELESSE,

Professeur de Géologie à la Faculté des Sciences de Besançon.

On a donné le nom de *diorite orbiculaire* à une belle roche provenant de Tallano, d'Otta et de différentes localités aux environs d'Ajaccio en Corse; elle est essentiellement formée de feldspath et de hornblende, et ces deux minéraux y sont disposés suivant des sphéroïdes à couches concentriques et alternantes : la partie centrale de ces sphéroïdes est souvent à structure granitoïde, et ils se sont d'ailleurs développés au milieu d'une pâte de diorite qui est ordinairement à grain moyen; quelquefois cependant elle est à gros grain comme cela a lieu pour celle de Capitello.

Feldspath. — Le feldspath est translucide et a une couleur blanche légèrement grisâtre ou bleuâtre : il a un éclat particulier qui est à la fois gras et nacré; il est susceptible de recevoir un très-beau poli.

Sa densité est de 2,737 : elle est considérable comme celle de l'anorthite, du labrador, et, en général, des feldspaths qui sont riches en alumine et en chaux; mais elle est cependant notablement moindre que celle du feldspath du porphyre de Ternuay, qui est environ de 2,77. Il est cristallisé, et sa forme est celle qui, dans les roches, est habituelle aux feldspaths du dernier système : dans les parties à structure granitoïde, il a quelquefois la forme de l'albite de Carlsbad, mais le plus généralement il ne présente que

des lamelles cristallines très-minces, qui sont finement striées, et dans lesquelles les stries sont le plus souvent dirigées suivant les rayons des parties à structure sphéroïdale.

Il résiste bien à l'action atmosphérique et à la kaolinisation, comme cela a lieu ordinairement pour les roches qui sont essentiellement formées de hornblende et d'un feldspath du dernier système; mais il s'attaque facilement par l'acide chlorhydrique, qui le décompose d'une manière complète: la silice se sépare alors à l'état grenu.

Pour l'analyse, j'ai extrait des lamelles ayant une structure cristalline très-nette, qui formaient un globule sphérique de 8 centimètres de diamètre; j'ai trouvé dans trois expériences, au moyen du carbonate de soude et de l'acide fluorhydrique :

	Carb. soude.	Carb. soude	Ac. fluorh.	Moyenne.		Oxygène.	Rapports.
Silice	48,56	48,68	"	48,62		25,258	5
Alumine	35,01	34,90	34,10	34,66		16,186	3
Protoxyde de fer	"	0,66	"	0,66	0,146		
Chaux	"	12,14	11,91	12,02	3,420		
Magnésie	"	"	0,33	0,33	0,131	4,965	1
Soude	"	"	2,55	2,55	0,653		
Potasse	"	"	1,05	1,06	0,180		
Eau	"	0,50	"	0,49	0,435		
				100,39			

La moyenne des analyses donne une légère augmentation de poids; mais ce résultat est assez fréquent dans l'analyse des matières riches en alumine, et il tient, sans doute, à la difficulté de laver un précipité volumineux d'alumine : il y a donc lieu de penser que l'augmentation porte sur cette terre.

D'après sa teneur en silice, ce feldspath doit être rapproché de celui qui a été désigné sous le nom de *vosgite,* mais il en diffère cependant d'une manière notable : en effet, il renferme trois fois plus de chaux, beaucoup moins d'alcali, et il contient à peine de l'eau de combinaison; enfin, sa densité est moindre d'environ 0,04, et, ainsi que j'ai

déjà eu l'occasion de le faire remarquer antérieurement (1), cette diminution dans la densité doit surtout être attribuée à une diminution dans la quantité d'eau de combinaison.

En prenant les rapports entre les quantités d'oxygène des bases à 1 atome, quelles que soient d'ailleurs ces bases, et en y comprenant l'oxyde de fer, ainsi que l'eau, on trouve que ces rapports sont entre eux comme les nombres ÷ 1 : 3 : 5; par conséquent, ce feldspath doit être considéré comme une variété de *vosgite*, ayant pour formule générale

$$3\dot{R}\dddot{Si} + \ddot{R}^{3}\dddot{Si}^{2}.$$

Cependant cette variété serait intermédiaire entre celle du porphyre de Ternuay (2) et entre l'anorthite (3), duquel elle se rapprocherait par sa grande teneur en chaux et en alumine, ainsi que par sa faible teneur en alcali.

Hornblende. — La hornblende a une belle couleur verte plus ou moins foncée et dont la nuance varie un peu; quand cette nuance est plus pâle, la hornblende devient fibreuse et elle est moins éclatante. Sa densité est de 3,080.

Elle forme ordinairement de petites lamelles cristallines, dans lesquelles l'axe du cristal est dirigé suivant le rayon des sphéroïdes. J'ai constaté, au chalumeau, qu'elle est moins fusible que le feldspath.

J'ai soumis à l'analyse des cristaux extraits de l'échantillon dont j'avais analysé le feldspath, et j'ai cherché, à l'aide d'une calcination préalable, à les débarrasser aussi complétement que possible des lamelles de mica par lesquelles ils étaient pénétrés; j'ai fait ensuite deux attaques, l'une par le carbonate de soude, et l'autre par l'acide fluor-

---

(1) *Voir*, dans les *Annales des Mines*, 4e série, t. XII, p. 284, le Mémoire sur la constitution minéralogique et chimique des roches des Vosges, par M. A. Delesse.

(2) *Annales des Mines*, t. XII, p. 287.

(3) Rammelsberg, *Handworterbuch* : Anorthite.

hydrique, ayant spécialement pour but la recherche des alcalis. J'ai obtenu ainsi pour la composition chimique :

Silice	47,88
Alumine	8,23
Oxyde de chrome	0,50
Protoxyde de fer	16,15
Protoxyde de manganèse	traces.
Chaux	7,05
Magnésie (diff.)	18,40
Soude	0,65
Potasse	0,14
Eau et acide fluorhydrique	1,00
	100,00

Cette hornblende contient une proportion notable d'alumine, ainsi que cela a lieu pour celles qui entrent dans la composition des roches; de plus, il y a un peu d'oxyde de chrome qui vient sans doute se substituer à l'alumine, et dont la présence dans la hornblende a déjà été signalée (1). J'ai d'ailleurs eu l'occasion de constater aussi sa présence dans les hornblendes de quelques roches des Vosges, mais il y est toujours en très-petite quantité.

La hornblende de Corse renferme un peu d'acide fluorhydrique qui paraît être dû au mica qui la pénètre, et duquel il est presque impossible de la débarrasser complétement; cependant M. de Bonsdorff a trouvé du fluor dans plusieurs hornblendes. Enfin, il y a aussi une petite quantité d'alcali qui ne me semble pas pouvoir être attribuée seulement à du mica mélangé, et qui doit se trouver pour la plus grande partie en combinaison. Sa composition chimique se rapproche, du reste, beaucoup de celle qui a été trouvée pour la hornblende de la syénite du Ballon d'Alsace (2). En admettant les idées de MM. de Bonsdorff et Rammelsberg, sur la substitution de l'alumine à la silice,

(1) Gmelin. *Traité de Chimie.*

(2) *Voir*, dans les *Annales des Mines* de 1848, Syénite du Ballon d'Alsace.

et celles de M. Schéerer sur l'isomorphisme polymère, il est facile de reconnaître que l'oxygène des oxydes à 3 atomes d'oxygène est à celui des oxydes à 1 atome, dans le rapport de 9 à 4, ainsi que cela a lieu généralement pour les hornblendes (1).

Quoique le feldspath vosgite et la hornblende composent presque entièrement la diorite orbiculaire de Corse, elle contient une quantité notable de mica : ce mica est toujours associé à la hornblende qu'il pénètre de la manière la plus intime, et, à cause de sa couleur verte, il est assez difficile à distinguer ; mais par l'altération atmosphérique, et surtout par une calcination à l'air, il prend la couleur bronzée (2) qui lui est habituelle. Dans quelques variétés de la roche, qui ne sont plus orbiculaires, le mica et la hornblende deviennent d'ailleurs très-abondants. Il y a encore de la *pyrite de fer* généralement cubique et non magnétique, qui s'est formée après la hornblende, dont elle a pris l'empreinte, et l'on y trouve du *fer oxydulé* (3), qui, comme l'a fait remarquer Faujas de Saint-Fond, se rencontre dans les parties où la hornblende est la plus noire ; cependant la roche n'est pas généralement magnétique (4).

Le *quartz* se montre également disséminé accidentellement, soit dans la pâte, soit dans les sphéroïdes, principalement dans les échantillons qui sont à gros grain ; mais quand il y en a, c'est toujours en petite quantité. Quoique les diorites aient une composition très-inégale, et offrent souvent plusieurs variétés sur le même échantillon, la présence du quartz dans une roche ayant pour base un feldspath aussi pauvre en silice que le feldspath vosgite, est un fait remarquable.

On y observe du reste, comme cela a lieu généralement

(1) Rammelsberg, 1er supplément : Hornblende.

(2) Faujas de Saint-Fond, *Essai de Géologie*, t. II, Supplément, p. 684 et 685.

(3) Faujas de Saint-Fond, t. II, p. 185.

(4) Fournet, *Du Magnétisme dans les roches et les minéraux*.

dans les diorites, de petits filons d'*épidote* et du *ripidolithe* qui tapisse des cavités ayant quelquefois des formes bizarres.

Pour connaître exactement les proportions de feldspath et de hornblende formant la masse de la diorite, j'ai pulvérisé un quart de kilogramme de la variété orbiculaire, et j'ai déterminé la densité de la matière pulvérisée, qui était de 2,768 : il est facile d'en conclure qu'il y avait dans l'unité de poids 90 pour 100 de feldspath et 10 pour 100 de hornblende. M. Paufert, en outre, a exécuté sous ma direction l'essai d'une autre diorite orbiculaire, et il a trouvé qu'elle contenait 48,05 de silice et 11,04 de chaux. Il résulte donc de la teneur en chaux, qu'il y avait dans l'unité de poids 80 pour 100 de feldspath et 20 pour 100 de hornblende. D'après la couleur et l'aspect des deux roches, on aurait été porté à croire qu'elles renfermaient une plus grande quantité de hornblende; mais on voit au contraire, par ces deux exemples, que les variétés orbiculaires, et surtout les sphéroïdes qu'elles contiennent, sont presque entièrement feldspathiques : toutefois, il n'en est plus de même pour les variétés granitoïdes dont la composition est très-irrégulière, ainsi qu'on l'observe généralement dans les diorites.

L'essai de la masse de la roche exécuté par M. Paufert montre que sa teneur en silice est égale à celle du feldspath constituant, ainsi qu'à celle de la hornblende, et c'est en effet ce qui devait avoir lieu d'après les analyses antérieures du feldspath et de la hornblende; il montre également, à posteriori, que la roche ne contient pas une quantité notable de quartz.

L'étude de la structure de la diorite orbiculaire, qui a été faite avec beaucoup de soin par Faujas de Saint-Fond, porte à croire, ainsi qu'on l'admet généralement, que la masse de la roche a d'abord été amenée à l'état de fusion, et, que cette masse venant à se refroidir, la hornblende et le feldspath vosgite y ont pris naissance à peu près simultanément. Si l'on recherche de quelle manière se sont groupés

les différentes substances de la masse, ce qu'il est facile de faire en comparant la composition chimique du feldspath et de la hornblende, on voit que la silice, qui joue le rôle d'acide, s'est partagée également entre les deux minéraux; des résultats semblables ont déjà été obtenus dans l'analyse d'autres roches de porphyre paraissant également avoir une origine ignée (1): la magnésie, l'oxyde de fer et une petite partie de la chaux, ont formé la hornblende, tandis que l'alumine, la plus grande partie de la chaux et des alcalis ont formé le feldspath vosgite; toutefois, la séparation des différentes bases n'a pas eu lieu d'une manière absolue, et elles se retrouvent à peu près toutes dans chacun des deux minéraux.

De même que la diorite de Corse, la plupart des roches d'origine ignée, qu'on trouve dans la nature, ont pour base un feldspath du sixième système cristallin et un silicate de fer et de magnésie appartenant à une grande famille minérale, dont l'amphibole, l'ouralite, le pyroxène, la diallage et l'hypersthène peuvent être considérés comme les subdivisions. Le feldspath et le silicate ayant pris naissance dans une même masse, d'abord en état de fusion, sont le résultat des affinités chimiques qui s'y exerçaient, affinités par suite desquelles un *équilibre* s'est établi entre les diverses substances qui composaient la masse : ces deux minéraux sont donc en quelque sorte l'expression de cet équilibre, qui ne se traduit pas par un même degré de saturation de la silice ou de l'acide par les bases, mais qui est tel cependant que *les volumes atomiques du feldspath et du silicate de fer et de magnésie sont entre eux dans le rapport simple de 4 à 3.*

Cette loi s'applique non-seulement à la diorite orbiculaire, mais encore à toutes les variétés de Diorites, aux Mélaphyres, aux Porphyres pyroxéniques, aux Eupho-

---

(1) *Voir*, dans les *Annales des Mines*, 4e série, t. XII, Mémoire sur la constitution minéralogique et chimique des Vosges : Porphyre de Ternuay et aussi Porphyre de Belfahy.

tides, aux Hypérites, etc., et, en général, à toutes les roches à deux éléments, ayant pour base un feldspath du sixième système cristallin, et l'un des silicates de fer et de magnésie du cinquième système, qui ont été désignés ci-dessus.

RECHERCHES

Sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le sens de la polarisation rotatoire;

Par M. L. PASTEUR,

Agrégé préparateur à l'École Normale, docteur ès sciences.

(Présenté à l'Académie des Sciences, dans la séance du 9 octobre 1848.)

L'étude des questions relatives à la constitution moléculaire des corps a toujours excité le plus vif intérêt. Chacun apprécie l'importance d'une pareille étude, et mesure les conséquences nombreuses auxquelles peut donner lieu le moindre progrès fait dans cette voie. Pour résoudre ces questions, les recherches purement chimiques ont eu déjà et peuvent avoir à l'avenir une grande influence. Mais il faut y joindre toutes les autres épreuves que fournissent la physique et la cristallographie; et, dans les applications de cette dernière science, il est très-utile de ne pas envisager la forme cristalline à un point de vue purement géométrique. C'est avec cet ordre d'idées que j'ai entrepris et que je poursuivrai les recherches que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie.

Ce travail se divise en deux parties. Dans la première j'établis, entre les formes cristallines des tartrates et des paratartrates, des relations curieuses et peut-être fécondes en inductions nouvelles par leur existence constante dans des sels neutres ou acides, simples ou doubles, dont la composition chimique est tout à fait différente. En voyant ces analogies de formes entre des corps qui, au point de

vue de la composition, n'offrent aussi que des analogies telles qu'il peut en exister entre tous les sels d'un même acide, on se demande si l'isomorphisme ne serait pas un cas limite en quelque sorte, et si la belle découverte de M. Mitscherlich ne serait pas un cas particulier d'une théorie plus générale. J'établirai, d'autre part, dans la première partie de ce travail, le fait important de l'hémiédrie de tous les tartrates, ce qui nous conduira naturellement à la deuxième partie, qui a trait à la liaison de la forme cristalline avec le sens de la polarisation rotatoire.

M. Delafosse a publié, il y a quelques années, des recherches remarquables sur la cristallisation, où l'hémiédrie est présentée dans ses relations avec la structure physique interne du cristal à un point de vue nouveau que confirment les résultats de ce travail. Je montre, en effet, que l'hémiédrie est liée avec le sens de la polarisation rotatoire. Or, ce dernier phénomène étant moléculaire et accusant une dissymétrie dans les molécules, l'hémiédrie, à son tour, se trouve donc en étroite connexion avec la dissymétrie des derniers éléments qui composent le cristal.

PREMIÈRE PARTIE.

Tartrates et paratartrates.

M. de la Provostaye a publié, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. III, un travail étendu sur les formes cristallines des tartrates et des paratartrates. Les détails du Mémoire de ce savant physicien me permettront d'être court dans la description des formes cristallines de ces sels. Je dirai seulement ce qui est nécessaire à l'intelligence des observations nouvelles que j'ai faites sur chaque sel en particulier.

Tartrate neutre d'ammoniaque. — Le tartrate neutre d'ammoniaque cristallise dans le système du prisme oblique à base rectangle, *fig.* 1 et 2, *Pl. II.* La forme primitive

simple ne se rencontre pas; elle porte toujours diverses modifications; mais je ne considérerai d'abord que la modification b^1 portant sur l'arête B. On a :

$$P : M = 88^\circ\ 9',$$
$$P : b^1 = 127^\circ 40'.$$

Le prisme est très-peu oblique puisque l'angle de la base sur la face verticale M ne diffère que de $1^\circ 51'$ de l'angle droit.

Cela posé, je puis dès à présent signaler la relation curieuse des formes cristallines des tartrates et des paratartrates. Nous allons voir, par l'examen de ces formes, qu'elles peuvent être regardées comme dérivant d'un prisme rectangulaire droit ou oblique, mais très-peu oblique, dans lequel le rapport des longueurs des arêtes C et D, c'est-à-dire de deux des trois axes de la forme primitive, sera donné par une facette b^1 toujours sensiblement inclinée, de même sur les faces P et M. On aura toujours :

Angle de P sur M, voisin de 90°;
Angle de P sur b^1, voisin de 130°.

Il n'y aura de différent, dans les formes cristallines de tous ces sels, que les facettes placées aux côtés de la forme primitive.

Le tartrate neutre d'ammoniaque est hémièdre. Si nous considérons la forme primitive, *fig.* 1, nous y trouvons les angles O identiques, les angles E identiques. Cela veut dire que, si une modification quelconque porte sur les angles O, elle doit se trouver simultanément et la même sur ces quatre angles. Il en est de même pour les angles E. Mais à une extrémité seulement, les angles O' et E' sont tronqués; les angles O et E de l'autre extrémité ne le sont jamais. Cette observation, appuyée sur l'étude d'une multitude de cristaux, nous montre clairement que deux des extrémités du cristal sont dissymétriques. Je n'ai jamais rencontré un seul cristal où les angles O et E fussent mo-

difiés en même temps que les angles O' et E'. J'ai obtenu toute une cristallisation de ce sel où aucun des huit angles n'était modifié. Cela ne prouve rien contre l'existence de l'hémiédrie; seulement elle n'était plus accusée directement par l'absence de certaines faces comparée à l'existence d'autres faces.

Il y a dans ce sel un clivage très-net et très-facile parallèlement à P.

Bitartrate d'ammoniaque. — Le bitartrate d'ammoniaque cristallise dans le système du prisme droit à base rectangle. Les cristaux n'ont jamais les formes simples des *fig.* 3 et 4; les arêtes C et les angles solides sont tronqués. On a :

$$P : M = 90°,$$
$$P : b^1 = 125°30'.$$

Il y a généralement, entre les faces P et b^1, les facettes b^2 et b^3. La moyenne de l'angle P : b^1, dans les tartrates et paratartrates, est de 130 degrés environ; et l'angle 125°30' est celui qui s'éloigne le plus de cette moyenne.

Il y a, dans le bitartrate d'ammoniaque, un clivage facile et net, parallèlement à P, comme dans le tartrate neutre, et un second également facile parallèlement à M.

Le bitartrate d'ammoniaque est hémièdre. En effet, la forme primitive étant un prisme rectangulaire droit, *fig.* 3, les huit angles solides sont identiques et doivent être modifiés simultanément de la même manière. Or les facettes qui portent sur ces angles sont toujours très-inégalement développées. Quatre d'entre elles, dont deux à chaque extrémité latérale, sont très-petites ou nulles, et les quatre autres faces beaucoup plus larges sont situées de manière à ce que, si elles étaient prolongées jusqu'à leurs rencontres mutuelles, elles donneraient lieu à un tétraèdre irrégulier. De même qu'à chaque système cristallin correspond un ou plusieurs octaèdres, de même à chaque système correspond un ou plusieurs tétraèdres, et un tétraèdre est toujours une forme hémiédrique. Il n'est pas indifférent de noter la po-

sition des faces tétraédriques relativement aux autres éléments du cristal. Si les faces tétraédriques, et j'entends par là celles qui se développent le plus, sont tangentes aux quatre angles E', *fig.* 3, le tétraèdre obtenu, en les supposant prolongées indéfiniment, sera, par rapport aux faces P et T, dans une position inverse du tétraèdre obtenu en prolongeant les faces qui seraient tangentes aux angles E. Or il arrive toujours, dans le bitartrate d'ammoniaque, que les faces tétraédriques sont situées sur les angles E'. Je conviens dès à présent d'appeler *hémiédrie à droite* une pareille hémiédrie; je dirais *hémiédrie à gauche* si les facettes tétraédriques portaient sur les angles E. C'est là une pure convention, analogue à celle que M. Biot a adoptée pour indiquer le sens de la rotation du plan de polarisation; mais cette convention nous sera très-commode. Un moyen simple de reconnaître l'espèce d'hémiédrie est celui-ci : Supposons que l'on ait entre les mains un cristal de bitartrate d'ammoniaque; plaçons-le de manière que les faces P soient verticales et parallèles au corps de l'observateur, les faces T horizontales. A droite de la face P, la plus rapprochée du corps, se trouve la facette tétraédrique; c'est alors que nous disons que le cristal est *hémièdre à droite*. Si la facette tétraédrique était à gauche de cette face P, nous dirions que le cristal est *hémièdre à gauche*. Je le répète, c'est une convention. Cette distinction de l'hémiédrie est très-utile dans l'étude des tartrates et des paratartrates. Ce qui permet de l'établir, en d'autres termes, ce qui permet de comparer tous ces sels au point de vue de l'hémiédrie, c'est l'existence constante des faces P, T, M, b^1.

Tartrate neutre de potasse. — Le tartrate neutre de potasse cristallise dans le système du prisme oblique à base rectangle; mais le prisme est très-peu oblique. On a :

$$P : M = 89^\circ 30',$$
$$P : b^1 = 127^\circ 17'.$$

L'obliquité du prisme est donc déterminée par un angle de 30 minutes seulement. Ce tartrate, ainsi que les deux précédents, dérive donc d'un prisme P, M, T, ou P : M et P : T = 90°, et où le rapport de deux des axes est donné par une modification b^1 inclinée sur la base P de 130 degrés environ.

Il y a deux clivages nets et faciles parallèlement aux faces P et M; l'hémiédrie de ce sel est très-prononcée. Il y a cependant quelque difficulté à la constater, parce que l'on obtient assez rarement des cristaux complets. J'ai préparé et fait cristalliser nombre de fois du tartrate neutre de potasse, et, dans tous les cas, j'ai vu les cristaux appuyés sur les parois des vases ou implantés dans la croûte cristalline par la même extrémité. Cette particularité, tout à fait digne d'attention, je l'ai retrouvée dans les cristaux de bitartrate de soude, dans ceux de sucre candi et de sucre de lait. Le sucre candi est hémièdre, et toujours les facettes hémiédriques sont placées à l'extrémité engagée dans la croûte cristalline ou dans la grappe des cristaux.

Le prisme rectangulaire du tartrate neutre de potasse, *fig.* 5, est oblique; de là résulte que les angles E sont identiques, que les angles O sont identiques. Les modifications qui existent sur les angles E, à droite du cristal, doivent exister à gauche sur les mêmes angles E; j'en dirai autant des angles O. Mais il n'en est point ainsi : les angles E de droite sont modifiés, les angles O le sont aussi, mais par des facettes tout autrement inclinées. Il en est de même des angles O, qui sont modifiés à gauche sans l'être à droite. En supposant prolongées les facettes qui portent à droite sur les angles E, à gauche sur les angles O, on obtient un tétraèdre irrégulier, et, en se rappelant la convention faite ci-dessus (*voyez* bitartrate d'ammoniaque), on voit que les cristaux sont hémièdres à droite.

Bitartrate de potasse. — Ce sel est isomorphe avec le bitartrate d'ammoniaque. On a :

$$P : M = 90^\circ,$$
$$P : b^1 = 126^\circ \text{ à } 127^\circ.$$

L'hémiédrie est encore ici plus prononcée que dans le bitartrate d'ammoniaque : les faces qui portent sur les angles E′ sont très-développées et conduisent à un tétraèdre irrégulier; les cristaux sont hémièdres à droite.

Tartrate neutre de soude. — Le tartrate neutre de soude cristallise dans le système du prisme droit à base rectangle. On ne rencontre pas la forme primitive. On a ici :

$$P : M = 90^\circ,$$
$$P : b' = 127^\circ 35'.$$

Je ne peux rien dire sur l'hémiédrie de ce sel : je n'ai pu me procurer des cristaux complets, isolés; ils sont toujours implantés par une extrémité, et un seul biseau est visible. Dans deux cristallisations cependant, j'avais opéré sur plusieurs kilogrammes de ce sel, et les cristaux étaient beaucoup plus volumineux qu'on ne les obtient ordinairement; car ce tartrate cristallise généralement en aiguilles déliées.

Bitartrate de soude. — Le bitartrate de soude s'obtient difficilement en beaux cristaux. Les faces P, b^1, M sont brillantes, mais fortement striées, ce qui en rend la mesure très-difficile; et les sommets sont toujours, dans les cristaux un peu gros, terminés par des faces courbes et rayées. Mais j'ai obtenu de très-petits cristaux d'une netteté parfaite. Si l'on fait cristalliser une goutte d'une dissolution chaude de ce sel sous le microscope, on ne tarde pas à voir de petits cristaux de la plus grande netteté, ayant la forme de prismes droits à base rhombe, portant un biseau à chaque extrémité, *fig.* 7.

L'hémiédrie se voit facilement sur chacun de ces cristaux, comme l'indique la figure. Le prisme étant un prisme droit, à base rhombe, au lieu d'un biseau à chaque extrémité il devrait y avoir une pointe octaédrique. Le biseau, d'autre

part, est en sens inverse aux deux extrémités, de manière que si l'on prolongeait ses faces indéfiniment, on donnerait lieu à un tétraèdre irrégulier comme dans les bitartrates de potasse et d'ammoniaque. Comme je n'ai pu mesurer les angles de ce sel, je ne puis savoir si l'on y observe encore la relation des formes des tartrates. Cela est extrêmement probable, et dès lors les angles des pans du prisme rhomboïdal doivent être voisins de 100 et 80 degrés. En conservant, en effet, la notation adoptée jusqu'ici, les pans du prisme sont les faces b^1 qui, par leur développement, ont fait disparaître les faces P et M. Or, d'après les angles des faces P, M, b^1, si l'on prolonge indéfiniment les faces b^1 dans tous les tartrates, on a un prisme rhombique dont les angles sont voisins de 100 et 80 degrés.

Tartrate neutre de chaux. — Ce sel forme de très-petits cristaux durs et brillants, ayant la forme d'un prisme droit, à base rhombe, modifié par les faces de l'octaèdre sur les angles de la base. L'angle de l'octaèdre est de 122°15′, et les angles des pans sont 82°30′ et 97°30′. Ces angles suffisent pour déterminer le cristal.

Il est facile de voir que la relation générale des formes des tartrates se retrouve encore dans celui-ci; car, si l'on imagine le prisme rectangulaire correspondant au prisme rhombique, et si l'on désigne par P et M les faces du prisme rectangle, et par b^1 les faces du prisme rhombique, on a :

$$P : M = 90°,$$
$$P : b^1 = 130° 15'.$$

Dans ce tartrate, que j'ai étudié avec soin, rien n'annonce l'hémiédrie. Peut-être, si l'on pouvait obtenir de gros cristaux, certaines facettes viendraient indiquer ce caractère si constant dans tous les tartrates. Il faut bien remarquer que l'absence de l'hémiédrie n'est pas prouvée quand la forme ne l'indique pas géométriquement. Une substance hémièdre peut donner des cristaux homoédriques, c'est-à-

dire des cristaux où existent toutes les faces que demande la loi de symétrie. Ainsi la pyrite jaune, qui, en général, cristallise en dodécaèdres pentagonaux, se trouve quelquefois en cubes portant toutes les faces du dodécaèdre rhomboïdal. Le cristal, au point de vue purement géométrique, est homoèdre; mais au point de vue de la structure moléculaire interne, il est toujours, à coup sûr, hémièdre, et ses propriétés physiques le manifestent.

Tartrate double de potasse et d'ammoniaque. — Ce sel peut être obtenu par une évaporation lente, en gros cristaux complétement isomorphes avec le tartrate neutre de potasse, décrit précédemment.

Tartrate double de soude et d'ammoniaque; tartrate double de soude et de potasse. — Ces deux sels, que l'on peut obtenir en cristaux d'une grande beauté, ont la même forme cristalline, avec les mêmes faces et les mêmes angles. Ils cristallisent en prisme droit, à base rectangle, *fig.* 8 et 9. La forme primitive simple, *fig.* 8, ne se rencontre pas. Elle est toujours modifiée, comme l'indique la *fig.* 9, par les facettes b^1, $b^{\frac{1}{2}}$, et les cristaux complets ont, en outre, les angles solides tronqués. La relation des formes cristallines des tartrates se poursuit dans ces sels doubles; on a :

$$P : M = 90^\circ,$$
$$P : b^1 = 129^\circ 49'.$$

Ces deux sels sont hémièdres. Puisque les cristaux peuvent dériver d'un prisme droit, à base rectangle, *fig.* 8, les arêtes B sont identiques, les arêtes C sont identiques. Par suite, dans la *fig.* 9, les arêtes f et les arêtes f' sont respectivement identiques; mais ne parlons que des arêtes f : ce sont les seules qui nous intéressent. C'est de la dissymétrie de leurs modifications que nous sommes partis précédemment pour distinguer les deux espèces d'hémiédrie. Les arêtes f, au nombre de huit, devraient être simultanément modifiées de la même manière. Or, toujours quatre seule-

ment portent de petites facettes, et les deux arêtes modifiées à une extrémité latérale sont en sens inverse des deux arêtes modifiées à l'autre extrémité, de manière à fournir un tétraèdre irrégulier par leur prolongement. Chacun voit de suite qu'il y a deux tétraèdres possibles, puisqu'il y a huit facettes *f*, et que, par rapport aux faces P et T, ces deux tétraèdres seraient en sens inverse. Ces deux tétraèdres sont *symétriques;* ils ne peuvent se superposer : ils sont l'un par rapport à l'autre ce qu'une image, dans une glace, est par rapport à la chose réelle.

Dans les deux tartrates que nous examinons, si l'on place le cristal devant soi, les faces T horizontales, les faces P verticales, la facette *f*, placée à droite de la face P, la plus rapprochée du corps de l'observateur, est une des facettes tétraédriques. En d'autres termes, d'après la convention faite, l'hémiédrie est à droite dans les tartrates de soude et d'ammoniaque, de soude et de potasse.

L'hémiédrie n'est pas indiquée par les facettes qui naissent sur les arêtes *f'*. J'ai en effet rencontré, dans certains cas, l'arête *f'* modifiée à gauche, lorsque l'arête *f* était modifiée à droite, dans le tartrate de soude et de potasse. Ce dernier sel ne porte qu'assez rarement les facettes hémiédriques bien développées ; mais quand elles existent, elles ont toujours la position que j'ai indiquée. L'étude de l'hémiédrie se fait mieux sur les cristaux de tartrate de soude et d'ammoniaque.

Émétique de potasse; émétique d'ammoniaque. — Ces deux sels, que l'on peut obtenir en beaux cristaux, surtout celui d'ammoniaque, sont isomorphes. Ils cristallisent en prismes droits, à bases rhombes, modifiés sur les arêtes des bases par les faces de l'octaèdre. Les faces de l'octaèdre, qui est d'ordinaire surmonté d'un autre octaèdre plus surbaissé, sont assez développées pour faire disparaître, en presque totalité, les faces des pans. Le prisme droit, à base rhombe, qui forme les faces des pans, est souvent combiné

avec les faces du prisme rectangulaire droit correspondant.

Si nous désignons par P et M les faces du prisme rectangulaire, et par b^1 les faces du prisme rhomboïdal, nous aurons :

$$P : M = 90°,$$
$$P : b^1 = 131°45'.$$

La relation des formes cristallines des tartrates s'observe donc encore dans les émétiques.

Quant à l'hémiédrie, il est facile de voir, bien que les cristaux soient souvent homoèdres, qu'il y a une tendance du cristal à donner lieu à une forme tétraédrique : quatre des faces de l'octaèdre se développent plus que les autres, et finissent quelquefois par les faire disparaître. J'ai déjà fait remarquer précédemment que le développement de toutes les faces exigées par la loi de symétrie ne prouvait pas la non-existence de l'hémiédrie.

Nouvel émétique d'ammoniaque. — Lorsqu'une solution d'émétique d'ammoniaque a donné, par refroidissement, des cristaux d'émétique isomorphe avec celui de potasse, et qu'on enlève ce premier émétique, les eaux mères donnent de suite, et en très-peu de temps, une grande quantité de beaux cristaux prismatiques, allongés, beaucoup plus efflorescents que les cristaux d'émétique ordinaire, et qui n'ont plus du tout la forme de ces derniers cristaux. Les auteurs ne parlent pas de ce sel, et j'ai tout lieu de croire qu'il n'a pas encore été observé.

On trouve, dans ce tartrate nouveau, et la relation des formes des tartrates et le caractère d'hémiédrie à droite. Ce sel cristallise en prismes droits, à base rhombe, portant les faces du prisme rectangulaire correspondant très-peu développées. Désignons toujours par P et M les faces du prisme rectangle, par b^1 les faces du prisme rhomboïdal ; on a :

$$P : M = 90°,$$
$$P : b^1 = 127°0'.$$

Sur tous les cristaux, l'hémiédrie est nettement indiquée.

Deux arêtes seulement, à chaque base, sont modifiées de manière à donner un biseau qui, à l'autre base, est placé en sens inverse; ce qui conduit encore à une forme tétraédrique. L'hémiédrie est à droite. L'angle du biseau est de 85°30′.

Acide tartrique. — L'acide tartrique est hémièdre. On ne peut pas spécifier le sens de l'hémiédrie. La forme des cristaux est tout à fait dissymétrique; et la propriété, si facile à vérifier, qu'a cet acide de donner deux pôles d'électricités contraires, lorsqu'on élève sa température, vient confirmer l'existence de ce caractère : car on sait, depuis longtemps, que ces deux propriétés sont corrélatives en général.

Je renvoie, pour l'étude détaillée de la forme de cet acide, au travail de M. de la Provostaye. La relation des formes cristallines des tartrates paraît se poursuivre encore dans l'acide tartrique; mais, dans tous les cas, elle est bien altérée. Cet acide dérive d'un prisme oblique à base rhombe, dont l'obliquité est assez prononcée. La facette b^1 fait avec la face P un angle de 135 degrés, et la base est inclinée sur M de 103 degrés.

Paratartrate neutre de potasse. — Ce sel peut s'obtenir en beaux cristaux, qui dérivent d'un prisme rectangulaire droit, *fig.* 10. La forme simple ne se rencontre pas. Elle est toujours modifiée sur les arêtes B, par une facette b^1, qui fait avec la base P un angle très-voisin de 130 degrés. On a :

$$P : M = 90°,$$
$$P : b^1 = 128°20'.$$

Les faces b^1, en se développant, font souvent disparaître les faces M, et les cristaux, ne portant pas d'autres modifications, se présentent en tables hexagonales, *fig.* 11, formées par les faces P, T et b^1.

Nous retrouvons dans ce paratartrate, ainsi que je l'ai annoncé, la relation des angles des faces principales des tartrates. Ce sel dérive, en effet, d'un prisme rectangulaire droit, dont le rapport de deux dimensions, C et D, est

donné par une facette b^1, inclinée sur la base P, d'un angle voisin de 130 degrés.

Quant à l'hémiédrie, je n'ai rien trouvé qui l'annonçât.

Paratartrate neutre d'ammoniaque. — Le paratartrate neutre d'ammoniaque s'obtient difficilement bien cristallisé. Les cristaux dérivent d'un prisme rectangulaire droit, comme le paratartrate neutre de potasse, et l'on a :

$$P : M = 90°,$$
$$P : b^1 = 130° 15'.$$

Les cristaux n'étaient pas assez beaux pour que je puisse rien affirmer sur l'hémiédrie.

Paratartrate double de potasse et d'ammoniaque. — Ce sel cristallise mal. On l'obtient, par évaporation lente, en cristaux aiguillés, striés longitudinalement. Ils dérivent d'un prisme droit, à base rectangle, de même que les sels précédents. Les arêtes B, *fig.* 10, sont modifiées par des facettes b^1, très-développées, qui font disparaître les faces P et M. On a :

$$P : M = 90°,$$
$$P : b^1 = 130° 45'.$$

Le prisme n'est pas modifié à ses extrémités.

Paratartrate d'antimoine et de potasse. — Ce sel cristallise en prisme droit, à base rhombe, surmonté des faces de l'octaèdre. L'angle du prisme est de 85° 20'. Si on le suppose modifié par les faces du prisme rectangulaire correspodant, il est facile de voir, en appelant P, M les faces de ce dernier prisme, b^1 les faces du prisme rhombique, que l'on a :

$$P : M = 90°,$$
$$P : b^1 = 132° 40'.$$

Je ne puis pas dire si ce sel est ou non hémièdre, car je n'ai pu l'obtenir qu'en petits cristaux mal déterminés.

Je remets à un travail ultérieur la description des autres paratartrates.

DEUXIÈME PARTIE.

Corrélation de l'hémiédrie avec le sens de la polarisation rotatoire.

Nous venons d'établir deux faits distincts dont l'importance va ressortir plus clairement tout à l'heure. D'une part, tous les tartrates, quelle que soit leur composition chimique, dérivent d'un prisme droit ou très-peu oblique à base rectangle, dont deux dimensions sont sensiblement les mêmes, la troisième variant seule avec la composition élémentaire. Il en résulte que les angles des faces principales de tous les cristaux sont sensiblement les mêmes, et qu'il n'y a de variation dans les formes qu'aux extrémités. En outre, cette relation paraît persister la même dans les paratartrates.

J'ai montré, en second lieu, que tous les tartrates étaient hémièdres, et j'ai signalé ce fait, que, dans la plupart, l'hémiédrie avait le même caractère. Elle était accusée par quatre facettes dont le prolongement donnait lieu à un tétraèdre, et l'orientation de ce tétraèdre, par rapport aux faces principales du cristal, était la même. En décrivant les formes des tartrates doubles isomorphes de soude et de potasse, de soude et d'ammoniaque, nous avons remarqué que l'orientation du tétraèdre, type de l'hémiédrie, aurait pu très-bien se trouver en sens inverse, toujours relativement aux faces principales du cristal. Cela ne se présente jamais, ni dans ces tartrates doubles, ni dans les autres, et voilà pourquoi nous disons que l'hémiédrie a, dans la plupart des tartrates, le même caractère. Or, dans les circonstances ordinaires, les tartrates, ainsi que l'acide tartrique, dévient dans le même sens, à droite, le plan de polarisation.

En 1844, M. Biot communiqua à l'Académie des Sciences la Note suivante de M. Mitscherlich :

« Le paratartrate et le tartrate doubles de soude et d'am-

» moniaque ont la même composition chimique, la même
» forme cristalline, avec les mêmes angles, le même poids
» spécifique, la même double réfraction, et, par consé-
» quent, les mêmes angles entre les axes optiques. Dissous
» dans l'eau, leur réfraction est la même; mais le tartrate
» dissous dévie le plan de la lumière polarisée, et le para-
» tartrate est indifférent, comme M. Biot l'a trouvé pour
» toute la série de ces deux genres de sels; mais ici la na-
» ture et le nombre des atomes, leur arrangement et leurs
» distances sont les mêmes dans les deux corps comparés. »

Lorsque j'eus découvert l'hémiédrie de tous les tartrates, je me hâtai d'étudier avec soin le paratartrate double de soude et d'ammoniaque; mais je vis que les facettes tétraédriques, correspondant à celles des tartrates isomorphes, étaient placées, relativement aux faces principales du cristal, tantôt à droite, tantôt à gauche, sur les différents cristaux que j'avais obtenus. Prolongées respectivement, ces facettes donnaient les deux tétraèdres symétriques dont nous parlions précédemment. Je séparai avec soin les cristaux hémièdres à droite, les cristaux hémièdres à gauche; j'observai séparément leurs dissolutions dans l'appareil de polarisation de M. Biot, et je vis, avec surprise et bonheur, que les cristaux hémièdres à droite déviaient à droite, que les cristaux hémièdres à gauche déviaient à gauche le plan de polarisation. Ainsi, je pars de l'acide paratartrique des chimistes, j'obtiens, à la manière ordinaire, le paratartrate double de soude et d'ammoniaque, et la dissolution laisse déposer, après quelques jours, des cristaux qui ont tous exactement les mêmes angles, le même aspect; et pourtant, à coup sûr, l'arrangement moléculaire dans les uns et dans les autres est tout à fait différent. Le pouvoir rotatoire l'atteste, ainsi que le mode de dissymétrie des cristaux. Les deux espèces de cristaux sont isomorphes et isomorphes avec le tartrate correspondant; mais l'isomorphisme se présente là avec une particularité jusqu'ici sans exemple :

c'est l'isomorphisme de deux cristaux dissymétriques qui se regardent dans un miroir. Cette comparaison rend le fait d'une manière très-juste. En effet, si dans l'une et l'autre espèce de cristaux je suppose prolongées les facettes hémiédriques jusqu'à leurs rencontres mutuelles, j'obtiens les deux tétraèdres symétriques dont j'ai déjà parlé, inverses l'un de l'autre, et que l'on ne peut superposer, malgré l'identité parfaite de toutes leurs parties respectives. De là j'ai dû conclure que j'avais séparé, par la cristallisation du paratartrate double de soude et d'ammoniaque, deux groupes atomiques symétriquement isomorphes, intimement unis dans l'acide paratartrique. On va voir, en effet, que ces deux espèces de cristaux, qui n'ont d'autre différence que celle de la symétrie de position de l'image dans un miroir à la réalité qui la produit, représentent deux sels distincts d'où l'on peut extraire deux acides différents. Si l'on traite par une solution de soude caustique la dissolution des cristaux hémièdres à gauche, déviant à gauche, de manière à chasser l'ammoniaque, on obtient un sel de soude qui dévie à gauche le plan de polarisation; et si l'on traite de même la dissolution des cristaux hémièdres à droite, déviant à droite, on obtient un sel de soude qui dévie à droite. La même expérience réussit en chassant directement l'ammoniaque par la chaleur. Ainsi le changement de la base n'a pas changé le caractère optique. Ceci pouvait s'attendre de l'analogie avec les tartrates alcalins dans lesquels la substitution d'une base alcaline à une autre ne change pas le sens de la polarisation.

Quant à l'extraction complète des deux acides, voici comment j'ai opéré : J'ai précipité, par un sel de baryte, séparément les dissolutions des deux expèces de cristaux, et j'ai isolé l'acide des sels de baryte par l'acide sulfurique. On obtient un acide déviant à gauche, avec le sel de baryte provenant des cristaux hémièdres à gauche, un acide déviant

à droite, avec le sel de baryte provenant des cristaux hémièdres à droite.

Il était très-important de rechercher si, dans la cristallisation du sel double de soude et d'ammoniaque, pour chaque molécule déviant à droite, il se déposait une molécule déviant à gauche. L'expérience suivante ne laisse aucun doute à cet égard : Lorsque la dissolution limpide du sel de soude et d'ammoniaque obtenu avec l'acide paratartrique pur des chimistes a donné une cristallisation plus ou moins abondante, si l'on réunit tous les cristaux formés sans faire aucun choix, leur dissolution n'a pas la moindre action sur le plan de polarisation des rayons lumineux. D'autre part, l'eau mère qui a fourni ces cristaux est elle-même complétement inactive.

En définitive, les expériences qui précèdent semblent établir, d'une manière incontestable, que l'acide paratartrique des chimistes, inactif sur le plan de la lumière polarisée, est composé de deux acides dont les rotations se neutralisent mutuellement, parce que l'un dévie à droite, l'autre à gauche, et tous deux de la même quantité absolue. Et, je le répète encore, les sels doubles de soude et d'ammoniaque correspondant à ces deux acides sont complétement isomorphes, identiques même; seulement ils sont tous deux dissymétriques, et la dissymétrie de l'un est celle de l'autre sel, vue dans une glace. Ce sel double est le seul que j'ai examiné avec soin au point de vue cristallographique; mais tout annonce que les autres sels de ces deux acides m'offriront la même relation de formes et de propriétés.

Si l'on se reporte maintenant à l'observation de M. Mitscherlich, on sera frappé de l'identité complète du tartrate de soude et d'ammoniaque avec le sel de soude et d'ammoniaque hémièdre à droite, obtenu au moyen de l'acide paratartrique : même composition, même forme cristalline

avec les mêmes angles, même poids spécifique, même double réfraction, même caractère hémiédrique, même pouvoir rotatoire (1). Il est donc extrêmement probable que l'acide déviant à droite, extrait par le procédé que j'ai indiqué de l'acide paratartrique des chimistes, n'est rien autre chose que de l'acide tartrique. Je ne me prononcerai cependant sur ce point que quand j'aurai extrait une suffisante quantité de cet acide, et que j'aurai comparé une à une toutes ses propriétés avec celles de l'acide tartrique ordinaire. On ne peut être trop prudent dans les conclusions à déduire de l'expérience, lorsque l'on a affaire à des substances quelquefois si semblables en apparence, et qui peuvent être au fond si différentes.

Je vais m'attacher sans relâche à résoudre cette question, et je soumettrai à l'Académie les résultats auxquels je serai parvenu dans le travail qui doit faire suite à celui que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui.

NOTE SUR LA CRISTALLISATION DU SOUFRE;

Par M. L. PASTEUR.

(Présenté à l'Académie des Sciences, dans la séance du 10 janvier 1848.)

Le dimorphisme du soufre est un fait généralement connu. Il y a longtemps que M. Mitscherlich a déterminé la forme des cristaux naturels, déjà étudiés par Haüy, et celle des cristaux obtenus artificiellement par fusion ou par dissolution dans le sulfure de carbone. Les cristaux obtenus par la fusion du soufre sont des prismes obliques à base rhombe, dont l'angle des pans est de 90°32'; l'angle de la

(1) Le pouvoir rotatoire a été trouvé en réalité un peu différent, dans le rapport, de 25 à 29. Mais il faut remarquer qu'il m'est très-difficile de séparer complétement les deux espèces de cristaux hémièdres, et que, par suite, le pouvoir rotatoire donné par l'expérience pour l'une des espèces de cristaux est nécessairement trop faible.



base sur les pans latéraux est de 94° 6′. M. Mitscherlich a toujours trouvé la forme primitive diversement modifiée et mâclée. Ces cristaux, limpides pendant quelque temps, deviennent bientôt opaques, et sont alors transformés en octaèdres droits à base rhombe. Quant aux cristaux naturels ou obtenus par la dissolution du soufre dans le sulfure de carbone, leur forme dominante est celle d'un octaèdre du prisme droit à base rhombe, diversement modifié en général.

On pensait que le soufre cristallisé à la température ordinaire dans le sulfure de carbone avait toujours cette forme des cristaux naturels, et jamais celle du soufre obtenu par fusion. J'ai l'honneur de présenter à l'Académie un échantillon de soufre cristallisé dans le sulfure de carbone par évaporation spontanée, à la température ordinaire, et sur lequel on voit les deux formes incompatibles du soufre. Les cristaux en prismes obliques à base rhombe offrent la forme primitive sans aucune modification. Ces cristaux, d'abord transparents et de couleur jaune pareille à celle des cristaux octaèdres, sont bientôt devenus opaques, friables et de couleur blanc paille; aussi se distinguent-ils très-facilement des cristaux octaèdres qui les entourent.

Cet échantillon de soufre cristallisé provenait d'une préparation de sulfure de carbone, et avait été obtenu de la même manière que M. Mitscherlich l'indique dans son travail sur le dimorphisme du soufre.

RECHERCHES

Sur l'influence que certains principes alimentaires peuvent exercer sur la proportion de matières grasses contenue dans le sang;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Divers observateurs ont constaté que, dans certaines circonstances, le sérum du sang prend un aspect lactescent

occasionné par des globules de graisse qui s'y trouvent en suspension, et l'on a rencontré tel sérum laiteux qui renfermait jusqu'à 12 pour 100 de matière grasse; enfin plusieurs physiologistes assurent qu'on peut développer la lactescence du sang en nourrissant des animaux avec de la graisse. Enfin le même phénomène se manifesterait chez les individus soumis, pendant un temps suffisant, à un régime surabondant qui provoque l'engraissement.

Je suis loin de vouloir contester absolument ces assertions; mais comme dans mes expériences sur la digestion j'ai eu l'occasion de remarquer dans quelle proportion la graisse des aliments est absorbée par l'appareil intestinal, je ne puis m'empêcher d'émettre un doute qui, j'espère, sera prochainement levé par de nouvelles observations. Les recherches auxquelles je me suis livré ont eu simplement pour objet d'examiner si, pendant la digestion d'un aliment très-chargé de graisse, le sang est notablement plus gras qu'alors que l'animal digère un aliment qui ne renferme pas de matières grasses.

Déjà MM. Sandras et Bouchardat ont établi, dans leurs travaux sur la digestion, que la nature des aliments n'exerce pas une influence bien prononcée sur la quantité des principes gras du sang. Ainsi, que ces aliments soient de l'huile d'amande, du suif, de l'axonge, ou de la soupe faite avec du pain et du bouillon dégraissé, le sang des chiens soumis à ces différents régimes renfermera constamment deux ou trois millièmes de principes gras. La présence de cette faible proportion de graisse dans le sang de l'animal nourri avec de la soupe, MM. Sandras et Bouchardat l'expliquent en rappelant que le pain et le bouillon ne sont pas exempts d'une certaine quantité de substances grasses.

Ces résultats sont confirmés par mes recherches, en ce sens, que le sang des volatiles sur lesquels j'ai expérimenté ne renferme aussi qu'une quantité minime de principes gras, quatre à cinq millièmes environ. Comme les physiologistes que je

viens de citer, j'ai constaté que le sang des animaux nourris avec des aliments non gras contient tout autant de matières grasses que le sang des animaux qui consomment une nourriture très-abondante en graisse ; mais je ne puis, avec eux, attribuer l'origine de cette graisse du sang à de faibles proportions de matières huileuses qui préexisteraient dans l'aliment, puisque j'ai fait consommer de l'amidon et du blanc d'œuf, substances à peu près exemptes de substances grasses. Il y a plus, et c'est là, je crois, une preuve évidente que la graisse du sang n'a pas toujours pour origine immédiate la graisse de l'aliment : c'est que dans le sang d'animaux privés de nourriture depuis plusieurs jours, on rencontre autant de principes gras que dans le sang d'un animal qui a mangé du lard ou des noix.

On a procédé à ces recherches de la manière suivante :

Les animaux mis en présence n'avaient pas mangé depuis trente-six heures. Dans chacun des lots formés, on tuait un individu à jeun ; les autres étaient nourris avec divers aliments, et pendant un certain temps.

Le sang recueilli dans une capsule était pesé, séché à l'étuve, puis broyé pour être de nouveau soumis à une dessiccation prolongée à la température de 120 à 130 degrés ; le sang a été considéré comme sec lorsque la pose de poids n'était plus que de quelques milligrammes après une heure de dessiccation. J'indique cette circonstance, parce que je ne suis pas parvenu à obtenir une matière sèche qui ne continue pas à éprouver une perte faible à la vérité, mais une perte sensible, par un séjour prolongé dans l'étuve chauffée à 130 degrés. J'ai, par curiosité, continué une dessiccation de sang pendant plusieurs jours, et la matière a constamment éprouvé une perte. Il n'est pas impossible qu'à cette température les matières organiques éprouvent une sorte de combustion très-lente.

Le sang desséché était traité, à plusieurs reprises, par l'éther. La matière grasse abandonnée par l'éther a tou-

jours été lavée à l'eau avant d'avoir été pesée ; cette matière s'est toujours offerte à l'état d'une graisse jaune, ayant la consistance du miel et une odeur caractéristique et désagréable. La matière grasse du sang paraît être identique à celle que l'on extrait du chyme. Je le crois inutile dans le détail des expériences ; il suffira d'en résumer les résultats dans un tableau.

	QUANTITÉ de sang sur laquelle on a opéré.	SANG SEC obtenu.	MATIÈRE sèche pour 1 de sang.	GRAISSE obtenue.	PROPORTION de graisse dans le sang normal.	NOURRITURE consommée.
Première série.						
Pigeons de 3 semaines.	gr 17,30	gr 2,86	0,1893	gr 0,036	0,0021	Amidon.
	17,34	3,27	0,1946	0,097	0,0056	Blanc d'œuf.
	14,95	2,86	0,1913	0,065	0,0043	Rien.
Deuxième série.						
Pigeon de 1 mois....	14,315	2,58	0,1800	0,071	0,0046	Amidon.
	15,40	2,99	0,1942	0,085	0,0055	Blanc d'œuf.
	14,435	2,83	0,1961	0,094	0,0065	Lard.
	13,94	3,03	0,2174	0,044	0,0036	Rien.
	13,325	2,52	0,1906	0,094	0,0070	Rien.
Troisième série.						
Canards.............	48,71	7,50	0,1540	0,204	0,0042	Amidon.
	34,26	6,27	0,1825	0,152	0,0044	Blanc d'œuf, gélatine.
	37,55	8,105	0,2158	0,277	0,0049	Noix.
	33,57	6,02	0,1793	0,114	0,0034	Rien.

ANALYSE

Des eaux de la vallée de l'Isère sur les terrains talqueux, anthracifères et crétacés;

PAR M. JULES GRANGE,

Docteur ès sciences et docteur en médecine.

Le travail que nous présentons aujourd'hui est un premier essai, une introduction à une œuvre de longue haleine que nous avons entreprise dans les Alpes dauphinoises, et à laquelle nous comptons consacrer beaucoup de temps.

Nous nous sommes proposé d'étudier, avec la plus scrupuleuse attention, les conditions météorologiques et physiologiques dans lesquelles se trouvent placées les principales vallées de nos Alpes. Nous pourrons présenter bientôt une série d'observations météorologiques dans les localités les plus importantes, et qui donneront des idées précises sur la distribution et la quantité relative des pluies, sur l'état hygrométrique de l'air, sur la direction et la répartition des vents, sur les variations barométriques, etc.

Nous y joindrons, d'autre part, l'analyse des eaux, des terres, des végétaux que l'on rencontre sur des sols géologiques essentiellement différents, afin de pouvoir faire l'histoire physique et hygiénique de ces belles vallées, qui présentent tant d'intérêt au physicien, au chimiste, au géologue et au physiologiste.

Nous avons commencé cette longue série de travaux par l'analyse des eaux de notre vallée. Les analyses que nous publions pourront donner une idée de la différence considérable que présentent les eaux sous le rapport de la nature des sels qu'elles tiennent en dissolution, sur divers terrains et à diverses hauteurs.

Ces analyses sont des essais; elles n'auront un caractère scientifique absolu que lorsqu'elles auront été faites dans di-

verses saisons, pendant l'hiver, à l'époque où les torrents ont le moindre volume; au printemps et à l'automne, à l'époque des grandes pluies; et enfin, pendant l'été, à l'époque de la fonte des neiges et des glaciers.

Nos eaux ont été recueillies pendant le mois de juillet. Nous avons pris le même jour, à divers points de leur cours, les eaux que nous avons examinées afin que les analyses fussent comparables.

L'étude analytique des eaux a une grande importance pour les sciences spéculatives; mais elle a une importance plus considérable encore dans les sciences pratiques, l'hygiène et l'agriculture. Le département de l'Isère offre toutes les circonstances favorables à cette étude; les formations géologiques y sont bien dessinées, présentent entre elles des différences minéralogiques et chimiques considérables; de plus, les montagnes y sont assez élevées pour qu'on puisse étudier la composition des sels dissous dans les eaux depuis les neiges perpétuelles, à 2500 et 3000 mètres, jusque dans la plaine à 200 mètres au-dessus du niveau de la mer.

La vallée de l'Isère, connue sous le nom de *vallée de Graisivaudan*, comme la plus belle et la plus fertile des vallées de la France, est creusée entre deux chaînes de montagnes parallèles courant du sud-ouest au nord-ouest 26 degrés. Elle est parcourue, le matin et le soir, dans le sens de sa longueur par des brises assez fortes; mais elle se trouve un peu abritée contre les vents de nord-ouest et du sud qui soufflent le plus fréquemment dans le pays.

La grande chaîne du pic de Belledonne, appartenant au système des Alpes occidentales, s'élève sur la rive gauche de la vallée et est orientée nord-ouest-sud-ouest 26 degrés; cette chaîne, d'une hauteur considérable, atteint 3000 mètres au pic de Belledonne, et dépasse 2500 mètres sur un grand nombre de points : de ses sommités couvertes de neiges per-

pétuelles descendent des torrents considérables qui alimentent un grand nombre de villages.

Les roches qui forment ce massif sont la protogine, le gneiss, les talcschistes, accessoirement des serpentines, des amphibolites, roches dont la composition extrêmement variée a toujours pour bases des silicates de soude, de potasse, de chaux et de magnésie; sur les flancs de cette grande chaîne reposent des couches considérables de grès, de schistes argilo-calcaires de la formation anthracifère. Ces roches sont très-riches en dolomie, en amas de gypses et en pyrites dont la décomposition favorise singulièrement la formation des sulfates calcaires et magnésiens.

Sur la rive droite de l'Isère on rencontre une chaîne calcaire, beaucoup moins élevée que la chaîne à axe protoginique de la rive gauche; sa hauteur moyenne est d'environ 1 500 à 1 600 mètres, et les cimes les plus élevées dépassent à peine 2 100 à 2 200 mètres. Ces massifs appartiennent au terrain crétacé et néocomien; on y distingue trois formations :

1°. Une formation inférieure, rarement visible, que l'on peut rapporter au calcaire oolithique inférieur;

2°. Une formation moyenne composant la masse principale, et qui se rapporte aux marnes et calcaires d'Oxford, dans laquelle on trouve des couches coralliennes présentant des calcaires compactes et siliceux;

3°. Les parties supérieures appartiennent à l'étage inférieur du groupe crétacé ou calcaire néocomien, au grès vert et au gault.

L'Isère coule entre ces deux chaînes jusqu'à Grenoble, traverse, près de cette ville, les montagnes calcaires pour aller arroser, près de Voreppe, les plaines des terrains tertiaires et erratiques qui s'étendent de la vallée du Rhône au pied des Alpes.

Dans ce Mémoire, qui n'est qu'une introduction à un travail plus considérable, nous n'avons étudié que la com-

position chimique des eaux appartenant à ces deux systèmes de montagnes; elle présente un grand intérêt à trois points de vue.

1°. Il est extrêmement important, pour le chimiste, de connaître les phénomènes de dissolution et de décomposition qui peuvent se produire dans les eaux depuis les glaciers jusque dans la plaine, ou depuis leurs sources dans les vallées supérieures des terrains calcaires, jusqu'aux rivières où elles vont se perdre.

2°. Il est aussi très-intéressant, pour l'étude de la géologie, de connaître les principaux sels que les eaux de tels ou tels terrains tiennent en dissolution; car la présence de ces sels joue un rôle considérable dans la formation des dépôts stratifiés et des dépôts d'alluvions.

3°. Cette étude présente surtout une importance extrême pour le physiologiste, le médecin et l'agriculteur. Personne ne doute aujourd'hui que la composition des eaux ne joue un grand rôle dans la nutrition, et un grand nombre de physiologistes ont admis à priori que certaines maladies endémiques, le goître, le rachitisme, le crétinisme, doivent être rapportées à la nature délétère des eaux. Les populations elles-mêmes ont de tout temps considéré les eaux qui les alimentent comme la cause prochaine de ces maladies.

La nature des sels dissous dans les eaux nous paraît avoir un grand intérêt pour l'agriculture de notre département; la variété des terrains et l'importance des irrigations dans les Alpes nous offrent des éléments de recherches très-précieux.

Cette question a déjà occupé M. Deville, doyen de la Faculté de Besançon, qui a publié une Note intéressante sur la présence de la silice et de l'acide nitrique dans les eaux d'arrosage.

J'ai consulté sur ce travail les hommes qui, par leur savoir et leur bienveillance, rendent aux jeunes gens l'immense service d'aplanir les difficultés, de donner des en-

couragements qui récompensent tous les efforts : M. le professeur Dumas a bien voulu s'occuper souvent de ces questions, et c'est sous ses inspirations que j'ai commencé le travail dont j'offre aujourd'hui un premier résultat:

J'ai fait trois séries d'analyses : la première, sur les eaux des terrains talqueux ; la seconde, sur les eaux qui coulent sur le terrain anthracifère, et la dernière, sur les eaux du terrain crétacé.

Ces séries présentent des différences de compositions très-remarquables qu'on pouvait prévoir à priori, et dont la généralité doit être établie par des analyses multipliées.

Dans ce travail nous ne donnons que des nombres : nous mettons simplement en relief les rapports qu'ils présentent, sans avoir la prétention de tirer, d'un petit nombre d'analyses, des conclusions qui ne peuvent s'établir que sur des faits plus nombreux et étudiés sous toutes leurs faces. C'est, s'il m'est permis de l'appeler ainsi, un essai d'exploration, qui sera suivi de nouvelles recherches plus complètes et plus étendues.

Pour la première série, nous avons choisi des cours d'eau qui prennent leur source aux glaciers, et qui coulent exclusivement sur le terrain talqueux; nous avons analysé les eaux qui proviennent du glacier du Glézin, d'abord dans le glacier lui-même, à une hauteur de 2259 mètres; aux Haberts, à une hauteur de 1800 mètres environ; à Pinsot, à 718 mètres au-dessus du niveau de la mer; enfin nous avons étudié la composition du Bréda, dans lequel se jettent les divers ruisseaux provenant de ces montagnes protogíniques, près du pont d'Allevard, avant l'embouchure du Flumet, à 475 mètres au-dessus du niveau de la mer.

Nous avons analysé aussi les eaux du Veiton, autre ruisseau qui descend des glaciers du Grand Charnier, et qui vient se jeter dans le Bréda au-dessous et à quelque distance du village de Pinsot.

Dans la deuxième série, nons avons étudié la compo-

sition des eaux qui proviennent du terrain anthracifère, et là nous avons examiné les principaux cours d'eau entre Allevard et Grenoble; les eaux analysées ont été puisées à une petite distance de leur embouchure dans l'Isère, auprès des villages qu'elles alimentent. La plupart de ces ruisseaux prennent naissance à des sources sortant du terrain anthracifère, mais qui peuvent provenir des infiltrations des roches granitoïdes qui les dominent; en sorte qu'il est souvent difficile de connaître d'une manière précise l'origine de ces eaux. Quelques-uns de ces torrents proviennent des lacs alimentés par des glaciers ou par des eaux de neige, et traversent, sur une étendue de plusieurs lieues, les terrains anthracifères.

Les analyses de la troisième série portent sur les eaux de source et sur les eaux courantes du terrain crétacé et néocomien. J'ai étudié comparativement les eaux à leur origine et près de leur embouchure, pour savoir si, à leur sortie des roches calcaires, elles tiennent en dissolution autant de sels qu'à la fin de leur cours.

Ces explications données sur l'esprit de notre travail, nous allons exposer les méthodes analytiques que nous avons suivies, et nous terminerons par des observations sur chacun des cours d'eau que nous avons examinés, et par des conclusions.

Méthode analytique employée pour doser les substances contenues dans les eaux.

L'analyse des gaz dissous dans les eaux a été faite par les procédés que je vais indiquer.

J'ai pris un ballon de cinq litres, auquel j'ai appliqué un tube de dégagement; l'appareil a été pesé vide, et ensuite entièrement plein du liquide en épreuve. Le ballon a été placé dans un vase rempli d'eau salée, et, par une ébullition prolongée, les gaz dissous et l'acide carbonique provenant de la décomposition du bicarbonate ont été recueillis

sur le mercure dans une éprouvette graduée en centimètres cubes.

Ces gaz ont été ensuite mesurés, ramenés à la pression normale et à 0 degré, puis analysés par la méthode ordinaire et par celle de Frésénius.

Je crois cependant qu'il serait plus convenable de séparer l'acide carbonique libre en faisant le vide au-dessus du ballon, et en faisant passer les gaz dans des tubes en U remplis d'acide sulfurique et de potasse caustique. En élevant la température de l'eau à 25 ou 30 degrés, on pourrait probablement recueillir tous les gaz dissous sans décomposer sensiblement les bicarbonates (1). Du reste, lorsqu'on connaît la quantité de carbonate de chaux qui a passé de l'état de bicarbonate à l'état neutre, il est facile de calculer la quantité d'acide carbonique qui provient de la décomposition des sels, et d'avoir, par conséquent, la quantité d'acide carbonique libre.

L'ébullition a eu pour résultat de produire un dépôt de carbonate de chaux, de magnésie, de fer, de silice et d'alumine.

Ce dépôt a été recueilli, lavé avec de l'eau alcoolisée, desséché à 100 degrés et pesé avec soin.

J'ai continué l'évaporation jusqu'à ce que le liquide fût réduit au quinzième ou au vingtième de son volume, et j'ai obtenu un second dépôt moins abondant que le premier, et qui contenait les mêmes sels : les eaux filtrées renfermaient tous les sels solubles dans l'eau.

Nous avons ainsi deux dépôts, dont l'un correspond à la décomposition du bicarbonate : c'est le dépôt d'incrustation des tuyaux de conduite ; l'autre contient le sulfate de chaux et des carbonates. La quantité des sels donnée par ce premier dépôt, comparée à la totalité des sels contenue dans les

(1) Par ce procédé, il y a toujours une certaine quantité de bicarbonate décomposé, mais on obtient très-exactement le poids de l'acide carbonique dégagé.

eaux, peut donner une méthode familière très-avantageuse pour les personnes qui ne sont point exercées aux analyses; car dans ce premier dépôt on a presque tout le carbonate de chaux et de magnésie que les eaux peuvent abandonner, et l'on connaît à la fois, et la quantité d'acide carbonique et la quantité de chaux, qui sont, à coup sûr, les deux substances dont les quantités relatives ont la plus grande importance.

Après avoir fait quelques analyses de gaz, observant que les eaux courantes contenaient presque toujours en dissolution des quantités de gaz en rapport avec la température et la pression de l'air, nous n'avons fait que les analyses qui nous paraissaient avoir le plus d'intérêt, celle de l'eau des glaciers du Glézin et celle de l'Isère.

La quantité d'oxygène comparée à celle de l'azote nous a paru dans les mêmes rapports que ceux indiqués dans la plupart des analyses, en tenant compte toutefois de la température et de la pression.

Après avoir ainsi séparé deux dépôts insolubles et les eaux filtrées qui contiennent tous les sels solubles, on fait alors l'analyse de chaque dépôt et de la solution.

Pour les eaux qui proviennent du terrain granitoïde, la quantité de sels dissous est trop petite pour qu'on puisse fractionner ainsi l'analyse; nous avons dû faire évaporer 20 litres du liquide, jusqu'à ce qu'il fût réduit au vingtième de son volume. Nous avons alors séparé, par la filtration, les sels solubles, et nous avons lavé les sels insolubles avec de l'eau alcoolisée : la solution a été évaporée à siccité dans une petite capsule de platine, et séchée à une température de 100 degrés environ. Les sels insolubles, après avoir été bien lavés, ont subi une dessiccation semblable, et ont été pesés avec soin. Tous nos sels obtenus par évaporation ont été desséchés à 100 degrés par le bain d'eau, et quelquefois par le bain d'huile à 110 ou 120 degrés.

Une analyse qualitative préalable nous ayant fait con-

naître d'une manière précise les sels contenus dans la solution et dans la partie insoluble, nous avons suivi à peu près la même méthode dans toutes nos analyses, parce que ces eaux contiennent des quantités variables des mêmes sels.

Nous attachions un grand intérêt à connaître d'une manière précise les combinaisons chlorurées, pour pouvoir séparer le chlorure de magnésie que les eaux des terrains granitiques contiennent en abondance. Nous avons chauffé au rouge les sels solubles évaporés et pesés dans une capsule de platine jusqu'à ce qu'elle ne perdît plus rien de son poids en continuant la calcination. En reprenant ce résidu par l'eau, nous avons obtenu un précipité de magnésie que nous avons dosé, et qui nous a donné le poids du magnésium combiné avec le chlore qui s'est dégagé pendant la calcination.

Les sels restés en solution dans l'eau étant des chlorures de chaux, de soude, de potasse, du sulfate de chaux, de soude et de magnésie, mêlés avec un peu de chlorure ou de sulfate de fer et un peu d'alumine, nous avons divisé ces sels dissous dans 500 à 600 grammes d'eau, en trois parties égales.

Nous avons acidulé la première partie avec de l'acide nitrique; il s'est manifesté quelquefois une légère crépitation annonçant le dégagement de quelques traces d'acide carbonique. Dans cette eau acidulée nous avons dosé l'acide sulfurique par le nitrate de baryte, puis le chlore par le nitrate d'argent, en prenant toutes les précautions convenables, et en suivant les règles généralement adoptées.

Dans la deuxième partie, nous avons versé un léger excès d'ammoniaque; il s'est formé un dépôt d'alumine fréquemment coloré par de l'hydrate de fer. Lorsque le précipité est assez abondant, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, et l'on précipite le fer par un excès de potasse caustique: l'oxyde de fer est séparé, et alors on précipite l'alumine par l'ammoniaque.

Il est rare qu'il y ait, dans les sels solubles, une quantité notable de silice ; lorsque l'analyse quantitative en a fait reconnaître une quantité appréciable, on traite une partie de la filtration par l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité; le résidu calciné et repris par l'eau donne un dépôt de silice. La silice étant séparée, on peut, dans la liqueur filtrée, précipiter la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, après avoir ajouté une quantité suffisante d'ammoniaque, puis la magnésie, en la précipitant par le phosphate de soude ; l'oxalate de chaux, transformé en sulfate, donne le poids de l'oxyde de calcium, et le phosphate ammoniaco-magnésien donne le poids de la magnésie.

On dose souvent les sels de potasse et de soude par différence ; nous avons préféré les doser directement : pour cela, nous avons acidulé une partie de la liqueur filtrée avec de l'acide sulfurique; nous avons précipité la chaux et la magnésie par le carbonate d'ammoniaque ammoniacal; après avoir séparé ces deux bases, nous avons évaporé la solution, nous l'avons calcinée, reprise par l'eau, filtrée; et enfin évaporée de nouveau, elle nous a donné la quantité de soude et de potasse cherchée, en pesant le sulfate de soude et de potasse ainsi formé.

L'analyse qualitative nous a fait découvrir des sels de potasse dans toutes les eaux granitoïdes, mais en très-petite quantité.

En général, après avoir séparé le chlorure de magnésie, nous avons séparé les sels solubles en trois parties. Dans la première, nous avons dosé les acides sulfurique et chlorhydrique; dans la deuxième, les bases alumine, fer, chaux et magnésie; dans la troisième, la soude et la potasse. On néglige alors la petite quantité de silice que les eaux tiennent toujours en dissolution, mais qui est sans importance.

Il nous reste à étudier la composition des sels insolubles dans l'eau. Ces sels sont des carbonates de chaux, de ma-

gnésie, de fer, mêlés à de la silice, à de l'alumine, à de l'oxyde de fer : on y trouve quelquefois des traces de chlorure. La plus grande partie du sulfate de chaux s'y trouve encore, car nous avons lavé notre résidu par de l'eau alcoolisée, après avoir réduit nos eaux à un très-petit volume.

Les sels insolubles sont attaqués par l'acide nitrique; les carbonates de chaux, de magnésie, de fer sont transformés en nitrates solubles : on filtre et on lave le résidu avec de l'eau alcoolisée; il reste sur le filtre de la silice et du sulfate de chaux.

La solution est divisée en deux parties égales : dans l'une, on dose les petites quantités de chlore ou d'acide sulfurique provenant des chlorures ou des sulfates qui sont restés mêlés à la partie insoluble; dans l'autre, on dose l'oxyde de fer, la chaux, la magnésie, par les procédés que nous avons indiqués précédemment.

Il ne nous reste plus à séparer que la silice et le sulfate de chaux. Le mélange est attaqué par le carbonate de soude: il se forme du carbonate de chaux et du sulfate de soude; on évapore la liqueur, après y avoir mêlé une petite quantité d'acide acétique; on calcine. Le résidu, repris par l'eau, donne un précipité de silice : en versant dans la liqueur filtrée de l'acide sulfurique, on régénère le sulfate de chaux qu'on dose alors très-facilement.

Telle est la méthode que nous avons suivie; nous croyons qu'il y a, en général, un grand avantage à doser directement la quantité de magnésie combinée avec le chlore. Dans ce cas, on est à peu près sûr que le reste du chlore est combiné avec la soude. Pour l'acide sulfurique, nous l'avons combiné, 1° avec la chaux trouvée dans les sels solubles; 2° avec la soude et la potasse ; 3° avec la magnésie, lorsque nous en avons rencontré dans la liqueur après en avoir précipité la chaux, et le chlorure de magnésium.

Très-généralement la somme des combinaisons ainsi formées correspond d'une manière exacte avec la quantité de

sels obtenue par l'évaporation à siccité, en tenant compte du poids des acides volatils lorsque les sels ont été portés à une température assez élevée pour qu'il y ait décomposition.

Nous n'avons point transformé les carbonates en bicarbonates en ajoutant la quantité d'acide carbonique nécessaire pour faire passer ces sels à l'état de sels acides, parce que nous avons voulu faire observer quel était le poids des sels solubles comparativement à celui des sels insolubles, et montrer que, par le rapport de ces deux sommes, on pourrait, à peu près, connaître le mérite relatif des eaux sous le point de vue hygiénique (il suffit, du reste, d'augmenter les nombres d'un tiers environ).

Dans les eaux des terrains talqueux, la somme des sels solubles est à peu près de 35 à 45 grammes sur 100; dans les eaux des terrains anthraxifères, de 25 à 30 pour 100, et dans les eaux du terrain crétacé, de 10 à 20 pour 100 seulement. Nous avions tout d'abord l'intention de donner, sur 100 grammes, les quantités relatives des sels solubles et insolubles, ce qui est, à notre avis, un bon moyen de connaître la valeur hygiénique des eaux, lorsqu'on prend comme résidu insoluble les sels déposés par l'ébullition de l'eau prolongée jusqu'à ce que le liquide soit réduit au quart de son volume seulement, de manière à déterminer la précipitation des carbonates.

Nous avons préféré donner les rapports des chlorures, des sulfates et des carbonates qui révèlent une loi générale, la prédominance du chlorure dans les eaux du terrain plutonique, celle des sulfates dans les terrains anthracifères et celle des carbonates dans les terrains crétacés.

OBSERVATIONS SUR LES COURS D'EAU QUI ONT ÉTÉ ANALYSÉS.

Terrain talqueux.

Le glacier du Glézin est un des plus beaux que présentent les montagnes d'Allevard; l'ascension jusqu'au glacier offre quelques difficultés, mais son exploration n'expose pas à des dangers aussi grands que font courir la plupart des glaciers des Alpes dauphinoises qui, placés sur des pentes beaucoup plus rapides que ceux de la Suisse, sont incomparablement plus accidentés que ceux que visitent les géologues et les touristes dans les grandes Alpes.

Nous avons recueilli au glacier même, sous la glace, 25 litres d'eau à une température de 0°,4, l'air étant à 8 degrés (à deux heures de l'après-midi); le point où l'eau a été puisée est à une hauteur de 2259 mètres. Nous avons fait quelques essais sur le lieu même; l'eau n'était troublée ni par l'eau de chaux ni par l'eau de baryte, mais seulement par le sous-acétate de plomb. Les flacons ont été bouchés avec des liéges enduits de cire blanche, et ensuite cachetés avec de la cire d'Espagne; transportés dans des sacs militaires, ils sont arrivés parfaitement intacts à Grenoble. Nous avons recueilli de la même manière toutes les eaux qui ont servi à nos analyses.

L'eau du glacier du Glézin, renfermée dans un flacon de 5 litres et soumise à une ébullition prolongée, a donné un volume de gaz dont la composition par litre était :

	lit
Acide carbonique libre.......	0,008
Air atmosphérique..........	0,0018

L'oxygène formait à peu près la moitié de la quantité du gaz après l'absorption de l'acide carbonique.

Nous avons consacré à l'analyse qualitative les 5 litres d'eau, dans lesquels nous avions versé sur le glacier une certaine quantité d'eau de baryte qui n'avait pas paru trou-

bler leur limpidité; elles présentaient, à Grenoble, un léger précipité qui, recueilli sur un filtre et à l'abri de l'air, nous a donné 2 centigrammes de carbonate de baryte. Il est probable que l'acide carbonique du laboratoire a été pour quelque chose dans ce dépôt, quelques précautions que nous ayons prises.

Nous n'avons pas fait l'analyse des gaz contenus dans les eaux d'Allevard et de Pinsot, persuadé que nous étions qu'elles se trouvaient dans les mêmes conditions que toutes les eaux courantes à la même hauteur, quels que fussent du reste leur origine et le terrain sur lequel elles coulent; ce sera cependant le sujet de nouvelles recherches.

Le torrent qui descend du glacier du Glézin a été analysé au glacier, aux Haberts et à Pinsot; ces trois localités sont éloignées d'au moins 5 à 6 kilomètres.

On rencontre sur le torrent quelques maisons construites pour l'été seulement, et où les bergers chargés de la garde des troupeaux préparent le laitage; l'un d'eux portait un goître volumineux.

Le village de Pinsot est assez populeux, et présente un nombre considérable de crétins, de goîtreux, d'enfants rachitiques : il est peu de familles qui ne soient frappées. Un préjugé heureux pour le malade et pour la famille protége les idiots et les crétins contre la répulsion ou le dégoût qu'ils inspirent; les habitants de ces vallées croient que ces innocents (c'est ainsi qu'ils appellent ces malheureux) leur portent bonheur.

A Allevard, pays riche et industrieux, la population est cruellement frappée par les affections endémiques. Ce bourg a donné lieu à des observations fort curieuses; on a remarqué que les habitants d'une rue bâtie sur les bords d'un ruisseau qui provient de marais situés dans le terrain anthracifère sont beaucoup plus atteints par ces affections que ceux qui habitent l'intérieur du village. Les gens du pays sont persuadés que les eaux du torrent le Bréda ne sont

pas malfaisantes, mais que les eaux du Flumet le sont à un haut degré. Le Bréda sert seul à l'alimentation, et cependant on rencontre dans le bourg un nombre malheureusement fort grand de goîtreux et de crétins.

Voici le résultat des analyses des eaux qui coulent sur le terrain talqueux : Les eaux du glacier du Glézin contiennent en dissolution de l'air fort riche en oxygène et de l'acide carbonique; les sels dissous dans ces eaux sont des chlorures de soude et de magnésie, des sulfates de chaux, de soude et de magnésie en quantités proportionnellement beaucoup plus considérables que celles que l'on rencontre dans la somme des sels dissous dans les eaux des terrains calcaires.

Nous ferons remarquer, de plus, que la quantité absolue des chlorures et des sulfates est tout au plus égale et souvent inférieure à celle que contiennent quelques eaux du bassin de Paris, notamment les eaux de puits.

Les eaux du Glézin, aux Haberts et à Pinsot, sont plus riches en sels, et nous voyons aussi la quantité de sels solubles diminuer au profit des sels moins solubles.

Le sulfate de magnésie paraît se transformer en sulfate de chaux et en carbonate de magnésie.

Le chlorure de magnésie est en proportion remarquable dans ces eaux, bien que nos analyses aient été faites dans le temps des grandes eaux, à l'époque où la quantité des sels dissous est aussi petite que possible sur un volume d'eau déterminé.

Ces analyses présentent des rapports remarquables. Le Veiton, qui contient une proportion moins grande de sels, a un cours beaucoup moins long que le Glézin; du reste le rapport des trois genres de sels qui dominent dans ces eaux est le même pour ces deux torrents.

Les chlorures varient de 32 à 26 pour 100, du glacier à 2 259 mètres à Allevard 560 mètres; les sulfates, de 31 à 25 pour 100; les carbonates, de 36,9 à 49; les sels de

magnésie sont, à Allevard, en quantité relative notable, 23 pour 100, et atteignent en quantité absolue $0^{gr},0183$. Je suis persuadé que, pendant l'hiver, la quantité de sels dissous est proportionnellement plus considérable. La présence de la magnésie et de la soude dans ces eaux s'explique par les masses de silicates de magnésie et de soude que présente la formation talqueuse.

Ces eaux sont fraîches, limpides, agréables au goût et servent parfaitement à tous les usages domestiques.

Terrain anthracifère.

Le ruisseau de Goncelin prend sa source et coule exclusivement sur le terrain anthracifère, dont les formations, ainsi que nous l'avons dit précédemment, contiennent une grande quantité de pyrites, des schistes calcaires dolomitiques, de dolomies proprement dites et des amas de gypses; les eaux de ce torrent sont limpides, agréables au goût, et peuvent servir à tous les besoins domestiques. Le village, quoique bien bâti et bien exposé, compte parmi les habitants qui s'alimentent exclusivement à ces eaux un grand nombre de goîtreux et de crétins.

Le ruisseau de Tencin prend sa source dans le terrain talqueux et traverse le terrain argilo-calcaire sur une étendue qui représente les deux tiers de son cours. Les habitants des villages de Tencin et de Theys qui se servent de ces eaux leur attribuent les maladies endémiques qui désolent ce beau pays; ceux de Tencin prétendent toutefois que, depuis l'établissemunt d'une fontaine dans le village, les maladies endémiques font moins de ravages. Nous avons analysé les eaux de cette fontaine qui provient aussi du terrain anthraciteux; et bien que ces eaux aient une composition plus favorable à la nutrition, elles sont loin de présenter toutes les garanties hygiéniques.

L'eau du torrent contient sur 100 grammes de sels dissous $10^{gr},5$ de chlorures, 37,6 de sulfates, 51 grammes de

carbonates, $10^{gr},6$ de sels de magnésie. La somme des sels de magnésie s'élève par litre à $0^{gr},0226$. On trouve dans les sels dissous dans l'eau de la fontaine 0,0211 de chlorure et de carbonate de magnésie, et sur 100 de sels 11,4 de chlorures, 25,9 de sulfates et 62,7 de carbonates, et des quantités absolues de carbonate de chaux inférieures à celles qu'on rencontre dans les bonnes eaux.

Le médecin du village m'a donné quelques renseignements curieux sur les affections endémiques du pays. Toutes les maisons situées près du torrent sont atteintes par ces maladies: les habitants qui occupent les parties les plus éloignées de ce ruisseau et qui boivent des eaux de la fontaine ou d'autres sources, sont plus rarement attaqués; mais s'ils viennent se fixer dans une autre partie du village où on s'alimente au ruisseau, il arrive souvent que des goitres se déclarent. Il m'a cité un résultat remarquable de l'influence des eaux : il y a sur le torrent un moulin assez important et qui a été loué souvent à des fermiers étrangers au pays; depuis une dizaine d'années, toutes les familles qui ont habité ce moulin ont été frappées, et assez cruellement pour que plusieurs d'entre elles aient abandonné leur entreprise. Les chiens et les porcs eux-mêmes y deviennent goîtreux; ce qui est fort rare.

Le ruisseau de Gières coule presque exclusivement sur le terrain anthracifère et présente une composition semblable à celle du ruisseau de Tencin. On trouve sur le parcours de ces eaux un grand nombre d'habitations dans lesquelles sévissent les affections endémiques. Ces eaux contiennent, sur 100 grammes de sels dissous, 16,8 pour 100 de chlorures, 35,2 de sulfates, 48 de carbonates, et en quantité absolue, $0^{gr},04$ de sels de magnésie par litre, quantité vraiment considérable par rapport aux proportions que l'on rencontre ordinairement dans les eaux des terrains qui ne présentent pas d'exemples de ces affections.

Vaulnaveys-le-Bas est une des communes les plus déso-

lées par les scrofules, le goître et le crétinisme; nous avons analysé les eaux dont on se sert de temps immémorial dans le pays : elles proviennent d'une source située dans le terrain anthracifère, mais qui peut être alimentée soit par les infiltrations du terrain talqueux, soit par celles du terrain anthracifère; cependant l'inspection des lieux m'a fait croire qu'elles provenaient de cette dernière formation.

Ces eaux se rapprochent, par leur composition, de celles de Gières, de Tencin et de Goncelin; elles contiennent toutefois une plus grande proportion de carbonates de chaux, 61 pour 100; on y trouve 12,5 de chlorures, 26,5 de sulfates et 14,61 de sels de magnésie.

Les sels de magnésie augmentent dans les terrains anthracifères en quantité absolue et diminuent en quantité relative.

Le village de Vaulnaveys est placé dans une gorge étroite, au pied d'une chaîne extrêmement élevée, et cette gorge se trouve précisément abritée contre les vents qui règnent le plus fréquemment dans le pays. C'est, du reste, un village bien bâti et assez riche.

Vizille, qui se trouve situé dans une position semblable, présente un grand nombre de malheureux frappés de maladies endémiques.

Terrain crétacé.

Nous avons étudié tout d'abord, à Grenoble, les eaux qui jaillissent d'un nombre considérable de fontaines qui ornent cette ville; elles proviennent d'une source éloignée de 2 kilomètres et située au sud dans la plaine des Granges. Ces eaux ont été recueillies et distribuées par les soins de M. Gueymard, alors ingénieur des Mines, aujourd'hui doyen de la Faculté des Sciences, et dont le nom est aussi connu par ses travaux métallurgiques que par les services qu'il a rendus à l'administration et à l'industrie du département.

Ces eaux contiennent en poids absolu environ 1 décigramme de carbonate de chaux par litre et 8 pour 100 de sels de magnésie; quant à la proportion relative des chlorures, des sulfates et des carbonates, leurs rapports sont sur 100, 7^{gr},9 de chlorures, 6,2 de sulfates, 85 grammes de carbonates. Ces eaux sont limpides, agréables au goût et remplissent toutes les conditions des bonnes eaux domestiques.

Les eaux de la fontaine du Lion, qui proviennent du terrain néocomien, sont plus fraîches pendant l'été que les eaux du château Lavalette; elles contiennent plus de carbonate de chaux et une proportion un peu plus forte de sels de magnésie; les chlorures forment 4,4 pour 100, les sulfates 12.5, les carbonates 83,0, les sels de magnésie de 8 à 9 pour 100, et peut-être même davantage. Dans le quartier de Saint-Laurent, qui se sert de ces eaux, on rencontre quelques personnes atteintes de goître.

Sassenage est certainement un des plus charmants villages que l'on puisse voir aux environs de Grenoble, bien bâti, riche, entouré de terres fertiles; il est encore embelli par mille beautés naturelles qui attirent les étrangers; de plus, il se trouve placé à un point de la vallée habituellement parcouru par des vents assez violents, et à une assez grande distance du Drac, pour que ce torrent d'une grande vitesse ne puisse que contribuer à l'assainissement du pays: cependant cette commune, si riche et si fertile, est une de celles dans lesquelles les maladies endémiques comptent de nombreuses victimes.

Ces eaux contiennent par litre 8 centigrammes de carbonate de chaux, 2 centigrammes de carbonate de magnésie, et sur 100 de sels, 4,1 de chlorures, 7,9 de sulfates et 8,8 de carbonates; elles contiennent assurément une trop petite quantité de sulfate de chaux pour qu'on puisse lui attribuer des propriétés malfaisantes : la magnésie seule, qui représente les 22 centièmes du poids total des sels, peut

expliquer la présence de ces affections endémiques si les eaux jouent le rôle principal parmi les causes que l'on a assignées à ces maladies.

Voreppe est un bourg assez important, bien connu des touristes qui vont à la grande chartreuse et des géologues qui viennent y étudier de beaux gisements de molasse et les lignites du hameau de Pommiers; il est assez bien bâti, fort élevé au-dessus du torrent de Roise, qui descend des montagnes du Châlet; et a, enfin, une excellente exposition, presque au midi. Des vents, peut-être trop fréquents et trop rapides, renouvellent incessamment l'air du pays. En dépit de tous ces avantages, on connaît dans ce village quelques malheureux atteints des affections endémiques que nous avons étudiées.

L'analyse des eaux du torrent nous a donné sur 100 grammes : chlorure, 8,1 de sels, 5,8 de sulfates et 85,8 de carbonates. Les sels de magnésie forment environ 9,7 pour 100 de cette masse de sels.

Nous avons analysé les eaux d'une source célèbre, celle de la chapelle de Saint-Bruno, à 1 181 mètres au-dessus du niveau de la mer, au milieu d'une magnifique forêt de sapins dans le désert bien connu de la grande chartreuse; elles nous ont présenté des faits assez intéressants : lorsque nous voulûmes filtrer les eaux évaporées au dixième de leur volume, nous fûmes très-étonnés du temps considérable qu'il fallut employer pour opérer cette filtration, plus de quarante-huit heures pour 1 litre. En évaporant à siccité, nous observâmes avec surprise un magma résineux qui se boursouflait et répandait une odeur résineuse ou bitumineuse bien distincte; nous en séparâmes une partie, et nous reconnûmes, par l'analyse quantitative, que c'était une espèce de résine qui tenait en dissolution de la chaux, un peu de soude et des traces de magnésie. En calcinant cette masse résineuse, nous obtînmes une petite masse de charbon que nous incinérâmes complétement; les cendres, parfaite-

ment solubles dans les acides, contenaient une quantité remarquable de carbonate de chaux et des traces de magnésie et de soude.

Ce fait peut s'expliquer par l'immense quantité de résine dont le sol est jonché dans cette vallée remplie d'arbres résineux, que l'on n'exploite presque pas à cause de la difficulté des transports. Cette matière organique provient peut-être encore des calcaires bitumineux que l'on rencontre fréquemment dans les calcaires jurassiques. Ce sera le sujet d'une nouvelle analyse.

Nous avons fait aussi l'analyse des eaux de l'Isère, à Grenoble : cette rivière reçoit la plus grande partie de ces eaux des terrains talqueux; il y a bien un certain nombre de ruisseaux des terrains calcaires qui vont se mêler à ses eaux, mais les affluents les plus importants proviennent évidemment des terrains talqueux.

Les eaux de cette rivière transportent une trop grande quantité de matières argileuses et d'humus, pour qu'elles puissent servir aux usages domestiques; on emploie cependant ces eaux pour la teinture. Je dois dire que les mégissiers se plaignent, en général, que les couleurs pâles ne réussissent pas aussi bien que dans d'autres pays, et notamment qu'à Annonay, ville située dans la vallée du Rhône, sur les terrains tertiaires.

On pourrait probablement obtenir de bons résultats en se servant des eaux qui proviennent des montagnes du Rachet, du Saint-Eynard, ou des eaux des fontaines de la ville; les couleurs pâles réussissant mieux dans les eaux qui contiennent beaucoup de sel calcaires.

Observations générales sur la proportion relative des chlorures, des sulfates et des carbonates dans les eaux et sur la présence de la magnésie dans toutes les eaux qui alimentent les populations frappées de rachitisme, de goître et de crétinisme.

En examinant les tableaux d'analyses qui sont la base et le résumé de ce travail, on reconnaît facilement :

1°. Que la quantité absolue des sels contenue dans les eaux va en augmentant du sommet des montagnes jusqu'à la plaine ; c'est très-évident pour le ruisseau du Glézin. Nous avons fait la même observation sur les autres terrains ; la quantité de sels contenue dans 1 litre d'eau est toujours plus considérable après un long parcours.

2°. La quantité relative des sels dissous varie du sommet des montagnes à la plaine : les sels solubles, spécialement les chlorures, diminuent ; les sels insolubles ou peu solubles augmentent au contraire : sulfate de chaux, carbonate de chaux.

3°. La quantité relative des chlorures, des sulfates et des carbonates est différente dans les trois classes de terrains ; les chlorures dominent dans le terrain talqueux et varient de 25 à 32 pour 100. Sur le terrain anthracifère, ils ne forment plus que 10 à 16 pour 100 ; sur le sol calcaire, ils ne représentent que 4 à 8 pour 100 des sels dissous dans les eaux.

Les sulfates ont à peu près la même importance dans le terrain talqueux et le terrain anthracifère ; ils varient de 24 à 31 dans le premier cas, et de 18 à 37 dans le second. Sur le terrain néocomien, ils ne représentent plus que 5 ou 12 pour 100 des sels dissous.

Quant aux carbonates, ils varient de 36 à 47 pour 100 sur le sol granitoïde, de 48 à 71 sur le sol anthracifère, et de 83 à 88 sur le terrain crétacé.

Les sels de soude, chlorure et sulfate dominent dans les

terrains talqueux, et surtout dans les terrains anthracifères; la quantité absolue des sulfates dans ce dernier terrain est beaucoup plus élevée.

Les sels de magnésie se rencontrent avec une constance remarquable dans le terrain talqueux et dans le terrain anthracifère; ils varient en quantité relative de 19 à 23 pour 100 sur les roches et les schistes granitoïdes (en mettant à part l'eau du glacier qui en contient une proportion plus forte), et de 11 à 23 pour 100 sur le terrain anthracifère. Il faut encore observer ici que la quantité absolue des sels de magnésie contenue dans 1 litre est plus considérable que celle que l'on rencontre dans le terrain talqueux.

En traçant une esquisse de la nature géologique des terrains dans les premières pages de ce travail, j'ai donné, pour ainsi dire, l'explication de ces phénomènes de dissolution ; je n'y reviendrai pas. Je ferai seulement remarquer que toutes les sources situées vers le contact des roches granitoïdes et des schistes argilo-calcaires sont fortement magnésifères ; ce qui est dû aux amas de gypse et de dolomies que l'on rencontre dans toutes ces localités.

J'ai commencé ce travail avec la pensée que l'analyse des eaux dans notre département serait un travail nécessairement utile aux géologues, aux agriculteurs, et avec le désir de connaître enfin, d'une manière précise, la composition de ces eaux que l'on accuse depuis si longtemps d'être la cause des maladies qui désolent nos belles vallées.

L'analyse des sels dissous, la connaissance de la nature des terrains dans les lieux où l'on observe les affections endémiques qui nous occupent, m'ont conduit à considérer la présence de la magnésie comme la cause, la seule cause à laquelle on puisse aujourd'hui rapporter l'existence de ces maladies, en admettant que les eaux renferment les principes délétères.

En effet, quels sont les gaz dissous, quels sont les sels

que contiennent ces eaux, en quelle quantité relative se trouvent ces substances?

Pour les gaz dissous, la multitude d'observations que nous possédons, établissent que les eaux contiennent en solution des quantités relatives d'oxygène et d'azote à peu près constantes, et toujours en rapport avec la pression et la température. M. Boussingault, qui a publié un Mémoire si intéressant sur les causes de ces affections, fait remarquer que, dans les Andes, les eaux à une hauteur de 2000, 3000, 4000 mètres et plus, ne contiennent qu'une quantité d'air très-petite, une quantité d'acide carbonique libre peu considérable, et que cette absence d'air peut jouer un certain rôle dans la production de ces maladies. L'habile chimiste dont nous rapportons l'opinion n'a pas cru déterminer, par cette observation, la cause de ces affections; il n'a cité que l'influence que pouvait avoir cette diminution de l'air dans l'eau. Mais, dans les Alpes, il est tout à fait impossible de considérer l'absence de l'air ou la proportion moins grande de gaz dissous dans les eaux, comme la cause prochaine du crétinisme, attendu que les vallées qui sont le plus cruellement frappées sont à peine à 500 mètres au-dessus du niveau de la mer.

Une autre objection péremptoire, c'est que sur des montagnes de même hauteur, tel village situé sur un terrain présente des goîtreux, tel autre, sur un terrain différent, une population parfaitement saine et vigoureuse. Enfin, ce n'est pas dans les villages les plus élevés que nous rencontrons le plus de goîtreux, mais toujours sur le sol anthracifère, modifié par l'éruption des protogines, sillonné par des masses de roches serpentineuses, ou présentant des couches de gypse et de dolomies.

On a attribué plus souvent encore les goîtres aux propriétés particulières de l'eau de neige ou de l'eau des glaciers, sans toutefois définir quelles étaient ces propriétés particulières. L'analyse ne nous a rien révélé à cet égard,

sinon que les eaux des glaciers contiennent des gaz comme toutes les autres eaux, dans les mêmes proportions, et qu'au lieu d'être pures comme de l'eau distillée, elles contiennent une certaine quantité de sels, et des sels de même nature que ceux que l'on rencontre dans toutes les eaux; les proportions seules varient.

Aux personnes qui voudraient encore expliquer la présence de ces maladies par des propriétés inconnues que peuvent avoir les eaux de neige, la disposition des habitations ou l'exposition du sol, on peut objecter que ces affections sont complétement inconnues chez les peuples qui vivent sous le cercle polaire, même dans l'intérieur des terres, et qui ne boivent, pendant huit mois de l'année, que l'eau de la neige qu'ils font fondre dans leurs huttes, habitations qui sont certes dans des conditions bien plus défavorables que celles que se construisent les plus pauvres de nos montagnards. Les voyageurs qui ont visité ces immenses plaines glacées se sont étonnés de ne point rencontrer ces maladies. On trouve du reste des populations frappées dans les expositions les plus variées, dans des vallées ombragées ou entièrement dépouillées d'arbres.

Dans les eaux potables, on ne rencontre que trois genres de sels: les sels de soude, les sels de chaux, les sels de magnésie. Si, comme la majorité des savants le croit, si, comme toutes les populations l'affirment, les eaux contiennent le principe délétère auquel on peut attribuer le développement du crétinisme, ce principe délétère n'est autre que la magnésie à l'état de sel soluble.

Tous les peuples font un très-grand usage du chlorure de sodium, et le sulfate de cette base a des propriétés qui le rapprochent trop du chlorure pour qu'on puisse lui attribuer une action malfaisante.

Pour les sels de chaux, je les crois nécessaires pour la nutrition, et une foule de preuves viendraient à l'appui de mon opinion. Les eaux qui en contiennent des quantités

convenables sont les plus favorables à la santé, les plus agréables au goût. Les eaux de tous nos grands bassins hydrographiques en sont saturées, et l'on n'y observe point d'affections endémiques produites par l'excès du carbonate de chaux.

Le sulfate de chaux est certainement un sel dont la présence diminue la qualité des eaux; mais il y a tant de populations qui boivent des eaux séléniteuses, sans ressentir les atteintes du goître et du rachitisme, que nous ne pouvons leur attribuer aucun effet délétère.

Voudrait-on chercher la cause du crétinisme dans une matière organique inconnue que renfermeraient ces eaux? Je déclare n'avoir jamais rencontré d'eaux qui en contiennent de moindre quantité que les eaux du Glézin. Que devraient donc produire les eaux de la Seine?

J'en viens donc par exclusion à considérer les sels de magnésie comme les seules substances auxquelles on puisse attribuer le développement du goître. Quinze analyses sont bien peu pour établir un fait si important, cela est vrai, et je n'aurais pas osé avancer une accusation si grave contre la magnésie, si je n'eusse pas consulté la géologie qui m'a prêté un secours merveilleux dans cette question. J'ai cherché tous les lieux dans lesquels on rencontre des crétins, des goîtreux, et j'ai reconnu que, dans toutes ces localités, les terrains contenaient de grandes masses de roches magnésifères.

La nature géologique du Valais, de la Maurienne, du Piémont, de la Savoie, d'une partie des Hautes-Alpes, est presque identique à celle de la chaîne du pic de Belledonne. C'est suivant la direction dans laquelle on rencontre des masses de gypse et de dolomies, que les villages sont le plus gravement atteints. J'ai consulté sur cette importante question M. Élie de Beaumont, qui a bien voulu m'aider de ses lumières et de sa vaste érudition. Ce savant n'a trouvé dans sa mémoire, si riche d'observations géologiques, que des faits à l'appui de mon opinion.

J'ai analysé la plupart des travaux publiés sur cette question, spécialement ceux de Saussure, de Palassou, de Fodéré, et les notes intéressantes que j'ai trouvées dans la bibliothèque de Genève, pour connaître toutes les localités où l'on rencontre des goîtreux et des crétins; sous ce rapport, je suis arrivé à des résultats d'un haut intérêt.

Dans les Alpes et les Pyrénées, les populations désolées par ces maladies endémiques habitent des villages qui sont presque tous situés sur la ligne d'éruptions ou de gisements de roches magnésiennes, des gypses, des ophytes, et dans les localités où l'on rencontre des salines.

Ainsi, dans les Alpes, les villages qui sont le plus cruellement frappés se trouvent sur deux zones de terrains jurassiques modifiés, situés sur les deux versants de la chaîne protoginique du Mont-Blanc (Alpes occidentales); sur le versant nord-est, cette zone comprend le Valbonnais, Vizille, Tencin, Goncelin, Allevard, Montmeillan, dans la vallée de l'Isère (département de l'Isère), Sallanche, dans la vallée de l'Arve, et s'étend, sans interruption, dans tout le Valais.

Nous trouvons ces affections endémiques sur le versant sud-ouest de cette chaîne, entre le Pelvoux et le Vizo, dans les vallées de la Durance et de la Guizanne, entre la chaîne principale et le mont Iseran, dans la Maurienne et la vallée supérieure de l'Isère; enfin, entre le Mont-Blanc et le Mont-Rosa, et au sud de ce massif, dans la vallée d'Aoste. Sur cette seconde zone nous avons, outre des gypses et des dolomies, des éruptions de roches serpentineuses.

On comprendra très-bien que sur les montagnes élevées il se trouve moins de goîtreux que dans les vallées inférieures, puisque les sommités des Alpes, formées de protogine, de gneiss, contiennent des sels magnésiens en quantité absolue moins considérable.

Il va sans dire que, dans les vallées d'atterrissement comblées de roches magnésiennes, on pourra rencontrer

aussi la cause du développement du goître. Telle est la situation de Grenoble et de Berne. D'autre part, dans les terrains jurassiques, qui présentent çà et là des dolomies, nous pourrons encore trouver accidentellement des populations atteintes de ces maladies.

Dans les Pyrénées, on rencontre les goîtreux, non pas sur les montagnes, mais, comme dans les Alpes, dans les vallées inférieures et suivant la ligne d'éruption des ophytes, Lourdes, Argelles, Bagnerre-de-Luchon, Saint-Béat, Seix, Vic-de-Sos, Ax, Mont-Louis, Praz-de-Mallo, zone fort riche en roches magnésiennes. Dans les Vosges, dans le Jura, il y a aussi quelques localités frappées de ces affections, et qui se rencontrent dans les circonstances que nous avons signalées, sur des sols dolomitiques ou auprès des salines. M. Boussingault a eu la bonté de me donner des renseignements précieux sur la nature géologique de la partie des Andes qu'il a étudiée; il a recueilli dans toutes ces montagnes de nombreuses séries de roches magnésifères.

Tous les voyageurs, et parmi eux M. Darwin, qui a parcouru les Andes il y a peu d'années, ont été étonnés de la quantité considérable de gypse et de dolomies que contiennent les terrains volcaniques de ces montagnes.

On a objecté que les personnes qui faisaient un fréquent usage de la magnésie n'étaient pas atteintes de goître; il n'y a pas de comparaison à établir entre l'action continue d'un agent pris à petite dose et son action passagère lorsqu'il est employé comme médicament. Ainsi en Angleterre, où l'on fait un grand usage du calomel, on n'est atteint de la salivation que lorsqu'on prend ce médicament d'une manière continue et à très-petites doses.

Cette importante question ne doit pas être traitée par des observations géologiques, mais bien par un grand nombre d'analyses; c'est la balance qui décidera en dernier ressort, et je compte me dévouer à cette étude pendant plusieurs années.

Un dernier mot sur les moyens de préserver les populations de ces affections. Si les sels de magnésie sont la cause du goître, il suffit de séparer les sels de magnésie. Pour cela, on pourrait, à une certaine distance des villages, creuser des réservoirs dans lesquels on mettrait une grande masse de débris de marbre ou de calcaire réduit en poussière, et sur laquelle on répandrait de temps en temps une petite quantité de chaux; l'eau de chaux précipite les sels de magnésie, il se forme des sulfates et des carbonates de chaux ; l'acide sulfurique du sulfate de magnésie se porte sur la chaux; la magnésie est précipitée. En filtrant ces eaux à travers une certaine masse de sables et de graviers, on aurait des eaux saturées de bicarbonate de chaux, et qui pourraient contenir encore un petit excès d'eau de chaux, mais qui serait bientôt précipitée par l'acide carbonique de l'air et des habitations. Ces eaux renfermeraient, sans doute, une certaine quantité de sulfate de chaux, mais probablement beaucoup trop petite pour altérer la qualité des eaux; dans tous les cas, elles n'exposeraient à aucun danger.

On pourrait ainsi, en attendant que la question de la magnésie soit complétement vidée, mettre à la disposition de ces malheureuses populations des sels iodés (chlorures de sodium iodurés), semblables à ceux des salines naturelles de quelques parties des Andes, et qui, d'après M. Boussingault, guérissent rapidement tous les goîtreux lorsque la maladie par un développement considérable n'est pas devenue tout à fait incurable; il serait très-facile et très-peu coûteux pour le gouvernement, de mettre à un prix très-réduit ces sels iodurés à la portée des populations rachitiques : et pour nous, qui connaissons le caractère et les mœurs des habitants de ces vallées, nous croyons pouvoir assurer qu'il faudra leur faire une faveur pour les engager à se guérir.

Tableau n° I. — *Analyses des eaux courantes du terrain talqueux* (gneiss et schistes talqueux) *du département de l'Isère.* (Vallée de l'Isère.)

(Ces analyses ont été faites sur 20 litres, et les nombres du tableau donnent la composition des eaux pour 1000 grammes.)

SUBSTANCES.	LOCALITÉS OU LES EAUX ONT ÉTÉ RECUEILLIES.									
	GLACIER DU GLÉZIN ; température, 0°,4. hauteur au-dessus de la mer, 2 259 mètres.		RUISSEAU DU GLÉZIN (aux Haberts); température, 5 degrés. Haut., environ 1 800 m.		RUISSEAU DU GLÉZIN (à Pinsot) ; température, 6°,5. Hauteur, 678 mètres.		RUISSEAU DU VEITON (au Pont) ; température, 6°,7. Hauteur, 600 mètres.		RUISSEAU LE BRÉDA (à Allevard) ; température, 10 degrés. Hauteur, 560 mètres.	
	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Chlorure de magnésium....	0,0043	0,0080	0,0092	0,0137	0,0118	0,0177	0,0067	0,0100	0,0118	0,0177
de sodium........	0,0037		0,0045		0,0059		0,0033		0,0059	
Sulfate de soude et de potasse	0,0035	0,0053	0,0104	0,0135	0,0134	0,0168	0,0077	0,0098	0,0134	0,0199
de chaux.........	0,0018		0,0031		0,0034		0,0021		0,0040	
de magnésie......	"		"		"		traces.		0,0025	
Carbonate de chaux........	0,0047	0,0048	0,0263	0,0275	0,0260	0,0318	0,0159	0,0168	0,0283	0,0343
de magnésie......	0,0001		0,0012		0,0039		0,0009		0,0040	
de fer...........	"		"		0,0019		"		0,0020	
Silice et alumine..........	0,0020		0,0038		0,0090		0,0045		0,0070	
Total..........	0,0201		0,0585		0,0753		0,0411		0,0791	
Sur 100 grammes de sels on a :										
Chlorures................		44,2		30,8		27		30		25,5
Sulfates.................		29,2		29,6		27		24		27,3
Carbonates...............		26,6		39,6		46		46		47,2
Total..........		100,0		100,0		100		100		100,0
Sels de magnésie..........	24,4		19,0		23,5		21,0		23,0	
La potasse est en quantité toujours très-petite.										

Tableau n° II.—*Analyses des eaux courantes du terrain anthracifère du département de l'Isère.* (Vallée de l'Isère.)

(Ces analyses ont été faites sur 20 litres environ, et les résultats sont rapportés à la composition pour 1000 grammes.)

SUBSTANCES.	LOCALITÉS OÙ LES EAUX ONT ÉTÉ RECUEILLIES.									
	RUISSEAU DE GONCELIN ; température, 10°,3. Hauteur au-dessus de la mer, 281 mètres.		RUISSEAU DE TENCIN ; température, 11 degrés. Hauteur, 260 mètres environ.		FONTAINE DE TENCIN ; température, 10 degrés. Hauteur, 260 mètres environ.		RUISSEAU de Vaulnaveys-le-Bas (ancienne source) ; températ., 11 degrés. Hauteur, 350 mètres.		RUISSEAU DE GIÈRES ; températ., 12 degrés.	
	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Chlorure de magnésium....	0,0166	0,0203	0,0124	0,0174	0,0116	0,0220	0,0170	0,0260	0,0200	0,0210
de sodium.......	0,0018		0,0050		0,0104		0,0090		0,0010	
Sulfate de soude et de potasse.	0,0325		0,0423		0,0344		0,0505		0,0040	
de potasse.........	0,0058	0,0383	0,0174	0,0622	0,0135	0,0479	0,0041	0,0546	0,0400	0,0440
de magnésie......	"		0,0020		traces.		traces.		"	
Carbonate de chaux........	0,1155		0,0809		0,1050		0,0050		0,1400	
de magnésie......	0,0320	0,1475	0,0046	0,0855	0,0095	0,1145	0,0110	0,1260	0,0200	0,1600
de fer............	"		"		"		"		traces.	
Silice et alumine...........	0,0022		0,0024		0,0030		0,0030		0,0060	
Total......... ...	0,2073		0,1675		0,1874		0,1896		0,2310	
Sur 100 gr. de sels on a:										
Chlorures..................		9,85		10,5		11,7		12,5		16,8
Sulfates....................		18,60		37,6		25,6		26,5		35,2
Carbonates.................		71,55		51,9		62,7		61,0		48,0
Total...........		100,00		100,0		100,0		100,0		100,0
Sels de magnésie...........		23,0		10,6		11,6		14,6		17,0

Tableau n° III.— *Analyses des eaux du terrain crétacé et néocomien du département de l'Isère.* (Vallée de l'Isère.)

(Ces analyses ont été faites sur 20 litres environ, et les résultats sont rapportés à 1 litre.)

SUBSTANCES.	LOCALITÉS OU LES EAUX ONT ÉTÉ RECUEILLIES.								
	EAU DE LA TRONCHE ; température, 11 degrés. Hauteur au-dessus de la mer, 316 mètres.		EAUX DU CHATEAU D'EAU (sources prises dans la vallée de Grenoble) ; températ., 11 degrés. Hauteur, 214 mètres.		SASSENAGE (le Furon) ; température, 10°,5. Hauteur, 226 mètres.		VOREPPE (la Roise) ; Hauteur, 202 mètres.		GRANDE CHARTREUSE (source et ruisseau de Saint-Bruno) ; température, 9 degrés. Hauteur, 0m,1181.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Chlorure de magnésium.....	0,0065	0,0091	0,0050	0,0090	0,0030	0,0049	0,0150	0,0151	0,0003
de sodium........	0,0026		0,0040		0,0019		0,0001		Résinate de chaux. . 0,1910
Sulfate de soude et de potasse	0,0147	0,0257	0,0060	0,0072	0,0027	0,0093	0,0110	0,0119	0,0050
de chaux.........	traces.		traces.		0,0055		traces.		
de magnésie......	0,0110		0,0012		0,0011		0,0009		
Carbonate de chaux........	0,1800	0,0803	0,0960	"	0,0800	0,1000	0,1710	0,1760	
de magnésie	0,0003		0,0030		0,0200		0,0050		
de fer............	"		"		"		"		
Silice et alumine...........	0,0016		0,0012		0,0100		0,0023		0,0038
Total..	0,2167		0,1164		0,1242		0,2053		0,1391
Sur 100 grammes de sels on a :									
Chlorures............		4,4		7,9		4,1		8,4	
Sulfates....		12,5		6,2		"		5,8	
Carbonates............. ..		83,1		85,9		88,0		85,8	
Total........... .		100,0		100,0		100,0		100,0	
Sels de magnésie..........	8,2		8,0		22,2		9,7		

Tableau n° V. — *Analyses des eaux de l'Isère.*

Ces eaux ont été recueillies près du pont de fer; température, 10 degrés; pression atmosphérique, $0^m,731$.

25 kilogrammes ont donné pour 1 litre :

	lit	
Acide carbonique libre.......	0,011	
Air atmosphérique...........	0,003	
Chlorure de magnésium.......	0,0007	0,0142
de sodium..........	0,0036	
Sulfate de magnésie..........	0,0302	0,0600
de chaux...........	0,0208	
de soude et de potasse.	0,0090	
Carbonate de chaux..........	0,1037	0,1062
de magnésie.........	0,0025	
de fer..............	traces.	
Alumine....................	0,0035	
Silice.....................	0,0037	
Total.............	0,1876	

Sur 100 *grammes on a :*

Chlorures.................	7
Sulfates..................	37
Carbonates................	56
	100

Sels de magnésie........ 24

SUR LA HAUTEUR DES NUAGES;

PAR M. A. BRAVAIS.

La Note communiquée par M. le professeur Wartmann, et insérée dans le numéro d'octobre 1848 des *Annales de Chimie et de Physique*, me donne l'occasion d'exposer un procédé que j'ai mis en pratique, à Lyon, dès l'année 1842, pour obtenir l'élévation verticale des nuages au-dessus du sol. Théoriquement, ce procédé ne diffère point de celui indiqué par M. Wartmann; mais son emploi offre des différences importantes, et ce sont précisément ces différences, qui, si je ne me trompe, le rendent applicable dans la pratique.

Je transcris d'abord la Note que M. Quételet a fait imprimer, d'après mes communications, dans les Mémoires de l'Académie de Bruxelles, t. XVI, 4e appendice, p. 95 :

« Je place, dit M. Bravais, dans un endroit élevé, dans » l'une des tours de l'observatoire, un instrument gradué » dont le plan du limbe est vertical. Normalement à ce » plan est fixée une lame rectangulaire en verre : sa » face inférieure est noircie; la face supérieure horizontale » regarde le zénith, et me renvoie par réflexion oblique » l'image des nuages. Dans la direction du rayon visuel qui » arrive à mon œil, et dans l'azimut du limbe de l'instru- » ment, se trouve placé, à une distance oblique d'une qua- » rantaine de mètres, un réservoir d'eau, qui, lui aussi, » me renvoie l'image des nuages. Le travail de l'observateur » consiste à faire mouvoir, au moyen d'une vis de rappel, » la lame de verre voisine de son œil, à la faire tourner » autour d'un axe horizontal (perpendiculaire au plan du » limbe), et à l'incliner à l'horizon d'un petit angle que » j'appellerai ω. On juge de la coïncidence des images, de » la même manière que lorsqu'on observe avec un sextant.

» L'angle formé par l'horizon avec le rayon lumineux parti » des bords du nuage, pour tomber sur le réservoir d'eau, » est une quantité constante et connue; je la nommerai K : » sa valeur est ici de 34° 45'. Les trois angles du triangle » compris entre le nuage, le réservoir et la lame de verre » sont connus. L'angle au nuage est 2ω; l'angle qui a son » sommet à la lame de verre est $2K - 2\omega$. Enfin, en » nommant h l'élévation verticale de la lame de verre au- » dessus du réservoir, H l'élévation du nuage au-dessus du » réservoir, on trouve facilement

$$H = \frac{h \sin(2K - 2\omega)}{\sin 2\omega}.$$

» La quantité h est constante : sa valeur est de 21^m,8. On » peut donc conclure H. Je crois inutile d'entrer dans le » détail des précautions que j'emploie pour déterminer avec » exactitude l'angle ω que forme la surface du miroir avec » l'horizon. Il est difficile de mesurer cet angle ω avec une » précision supérieure à 1 minute, dans chaque observation » isolée; mais, en prenant la moyenne de plusieurs obser- » vations, on atteint la précision de 30 à 45 secondes, si » les circonstances sont favorables. Cet angle varie, en » général, de 3 à 25 minutes, ou même plus.

» Soit maintenant n le nombre de secondes que l'image » du nuage dans le réservoir emploie à parcourir une lon- » gueur l mesurée sur la surface de la nappe liquide qui » remplit ce réservoir. L'œil de l'observateur doit, pendant » cette nouvelle observation, rester immobile, ou, du » moins, suivre l'image en la regardant à travers un petit » orifice invariable de position. Si h' mesure la hauteur de » cet orifice au-dessus de la surface réfléchissante, la vitesse » du nuage par seconde sera évidemment égale à

$$\frac{l(H + h')}{nh'}.$$

» Pour pouvoir mesurer facilement l et n, je préfère

» employer un *horizon artificiel* de forme ordinaire, et
» dans lequel je regarde l'image du nuage décrivant une
» corde *l*, qu'il m'est facile de mesurer : par la même ob-
» servation, je trouve aussi avec exactitude l'azimut de la
» route suivie par le nuage.

» Dans tous les calculs, je néglige la courbure de la
» terre et la réfraction terrestre : cette omission est très-
» permise. »

Je compléterai, par quelques remarques, les indications qui précèdent. L'appareil dont je me suis servi dans mes observations était un ancien quart de cercle, d'environ 1 mètre de rayon, et appartenant à l'observatoire de Lyon. J'ai employé, comme liquide réflecteur, de l'eau dans laquelle j'avais délayé une certaine quantité d'encre. La surface du réservoir était un rectangle de 1 mètre de largeur sur 2 mètres de longueur; sa grande dimension était parallèle au plan vertical dans lequel j'observais l'image du nuage.

La première chose à faire était de chercher la position qui rendait la lame de verre parfaitement horizontale : je me servais pour cela d'un objet extrêmement éloigné, tel que le soleil, ou une étoile; mais, comme le champ de la vision par réflexion sur la nappe liquide aurait été trop borné, comme il aurait fallu attendre assez longtemps une occasion favorable pour pouvoir faire la vérification que j'avais en vue, j'y obviais au moyen d'une large cuvette pleine d'eau noircie, et que je plaçais à 1 ou 2 décimètres au-dessous de la lame de verre. La nappe liquide de la cuvette remplaçait alors l'eau du réservoir, mais pour cette observation-là seulement. Grâce à cette substitution, j'obtenais, outre l'avantage d'un champ de vision très-étendu, celui d'une différence de niveau des deux surfaces réfléchissantes, assez petite pour pouvoir être négligée, non-seulement dans le cas où l'observation se faisait sur le soleil ou sur une étoile, mais même dans celui-ci où je réglais l'horizontalité de la lame

sur les nuages, ce qu'il était possible d'effectuer, lorsque les contours de ceux-ci étaient indiqués avec une suffisante netteté. Du reste, le point de départ de l'angle variable ω, étant ainsi déterminé sur le limbe du cercle, ne variait que fort peu dans la série des observations. Quant à la perpendicularité de la lame sur le plan vertical du limbe, elle était établie au moyen de vis, absolument comme cela se pratique pour les miroirs des cercles de marine.

Je n'insiste pas sur la nécessité d'employer un procédé dont la rigueur soit indépendante de la mobilité de l'objet: il est clair que c'est là le côté faible de la méthode de M. Wartmann, et certainement, le célèbre professeur de Lausanne ne tarderait pas à le reconnaître lui-même, s'il soumettait cette méthode au contrôle de l'expérience.

Je me permettrai encore une deuxième critique. M. Wartmann recommande d'employer, comme oculaire, une plaque percée d'un petit trou; mais il est visible qu'une telle plaque aura l'inconvénient, très-grave dans ce genre de recherches, de diminuer la clarté de l'objet: c'est par le même motif que tout emploi de lunette grossissante doit être proscrit.

Parmi les résultats que j'ai déduits de mes observations, quelques-uns offrent de l'intérêt pour la météorologie. Ainsi, le 21 juin 1842, les cumulus chassés par le vent du sud-ouest passaient au-dessus de la ville de Lyon avec l'effrayante vitesse de 34 mètres par seconde (1) : des orages et des trombes ont accompagné un état atmosphérique aussi anomal pour nos climats. A la même époque, de légers cirrus se tenaient presque immobiles à une élévation verticale de 10 000 mètres environ. Pour une élévation aussi considérable que cette dernière, il était impossible d'obtenir une valeur exacte à plus d'un huitième près; mais on connaît si peu la hauteur moyenne des cirrus, que cette approxi-

(1) *Mémoires de l'Acad. de Bruxelles,* tome XVI, 4e appendice, page 55.

mation est déjà digne d'être notée. Je n'ai jamais rencontré de nuages dont la hauteur observée fût décidément supérieure à 10000 mètres.

NOTE

Sur la hauteur des ménisques que présente la surface du mercure contenu dans les vases en verre;

Par M. T.-P. DANGER.

Les personnes qui se servent habituellement du baromètre, ou qui font usage d'éprouvettes et de tubes gradués, pour déterminer le volume des liquides et des gaz, savent combien le résultat des observations peut devenir incertain, par le fait seul de la courbure qu'affectent les liquides, surtout dans le voisinage des parois du vase.

Si cette courbure, ce ménisque, faisait partie d'une portion de sphère, le calcul offrirait des moyens sûrs pour en fixer la valeur; mais l'évaluation des ménisques, dans cette hypothèse, s'écarte trop des données fournies par l'expérience pour qu'on puisse y avoir recours. Cependant la valeur du ménisque est de la plus haute importance pour l'application des sciences expérimentales : appréciée avec exactitude, cette valeur permet d'apporter dans les recherches une précision comparable à celle que fournit la balance; mais, pour réussir, il est certaines conditions indispensables, parmi lesquelles la première est de faire usage d'instruments dont la graduation soit fidèle.

C'est dans le but de perfectionner la graduation des instruments divisés sur verre, et de fournir aux expérimentateurs les moyens d'obtenir des résultats comparables, que j'ai entrepris de déterminer, par des expériences directes, la hauteur des ménisques que présente la surface du mercure contenu dans les vases de verre.

Dans un tube maintenu verticalement, et en partie rem-

pli de mercure, si l'on vient à introduire un piston très-exact, la base du piston déterminera la hauteur du cylindre liquide, et les surfaces en contact formeront un plan qu'il sera facile de repérer sur le tube même, en y traçant un trait circulaire. Si l'on retire le piston, la surface du ménisque reprendra immédiatement la forme d'une calotte sphéroïdale; le centre s'élèvera au-dessus du trait circulaire, tandis que les derniers points de contact du mercure avec le verre se trouveront abaissés au-dessous. De là l'idée de comprendre les ménisques entre deux plans; l'un tangent au sommet de la courbe, l'autre passant par les derniers points de contact du mercure avec les parois du vase. La position de chacun de ces deux plans est immédiatement observable; mais aucun d'eux ne mesure la hauteur vraie du cylindre liquide, puisque cette hauteur est déterminée par le plan intermédiaire, que nous avons indiqué sur le tube par le trait circulaire.

Dans un ménisque, il faut donc considérer trois plans; deux qui servent de limite au ménisque. Au sommet, le plan tangent; à la base, le plan de contact. Quant au troisième, le plan d'affleurement, il partage le ménisque en deux parties inégales; mais ce plan mesurant exactement la hauteur du cylindre liquide, c'est sa position qui doit se trouver indiquée par les divisions tracées sur les instruments de précision.

L'emploi de tubes cylindriques au centre desquels se meut un piston ayant une base parfaitement plane, présente, dans la pratique, plusieurs inconvénients que j'ai dû éviter. Si l'on applique un plan de glace sur les parois dressées d'un tube plein de mercure, de manière à faire sortir l'excédant du liquide, le plan de glace, le mercure et les parois du vase ont un plan de coïncidence commun, le plan d'affleurement. En enlevant le plan de glace sans répandre de mercure, la surface du métal reprend immédiatement la forme d'une calotte sphéroïdale; son centre s'é-

lève au-dessus du plan d'affleurement, et les derniers points de contact du mercure avec le cristal se trouvent abaissés. Les phénomènes se passent comme lorsqu'on fait usage du piston ; en sorte que, dans l'une comme dans l'autre expérience, les distances respectives des divers plans du ménisque se trouvent absolument les mêmes pour les tubes de même diamètre, pris dans les mêmes circonstances de température.

Ces premiers faits bien constatés, j'ai pu substituer le plan de glace au piston sans changer la valeur de mes résultats.

Je me suis servi d'une série de vases parfaitement cylindriques ayant tous leurs diamètres échelonnés de millimètres en millimètres; j'en ai dressé et poli les bords avec le plus grand soin, de manière que leur section soit perpendiculaire à l'axe du cylindre. Depuis leur ouverture jusqu'à leur base, chaque vase porte huit lignes droites, tracées sur la surface externe de ses parois : ces huit droites, parallèles entre elles et à l'axe du tube, sont équidistantes ; elles partagent, par conséquent, la surface cylindrique en huit parties égales. Ces lignes sont nécessaires pour déterminer plus exactement la hauteur de chaque plan, en faisant les observations dans huit directions différentes. Sans cette précaution, il est difficile d'obtenir des nombres comparables. Fixer la section de chaque vase dans un plan horizontal, obtenir que les derniers points de contact du mercure avec le verre forment toujours une ligne circulaire d'une grande netteté, empêcher les oscillations du système, maintenir l'égalité de température pendant la durée des observations, etc., sont des difficultés tellement grandies lorsqu'il s'agit de mesures micrométriques, qu'il est urgent de ne négliger aucune des garanties qui peuvent assurer le succès.

Chaque nombre a été vérifié plusieurs fois, et chaque fois par huit observations, selon les huit directions indiquées par les droites tracées sur les parois de vases. Mal-

gré ce grand nombre d'observations, les différences extrêmes ne se sont jamais étendues au delà de $0^{mm},02$. Ces différences extrêmes portent principalement sur le plan de contact; elles sont dues à l'adhérence du mercure aux parois, adhérence qui empêche le corps de céder à l'action d'une force de faible intensité, à moins qu'on ne détermine quelques mouvements vibratoires par le moyen d'un archet passé sur certaines parties du système. On peut donc considérer les nombres consignés dans le tableau ci-joint comme étant l'expression de la vérité; les erreurs que j'ai pu commettre sont de beaucoup inférieures aux décimales utiles dans les applications.

Pour prendre la hauteur des ménisques, je me suis servi d'une lunette et d'une vis micrométrique qui porte une aiguille dont l'extrémité parcourt un cercle divisé donnant pour chaque division les $0^{m},00285$ de millimètre.

Toutes mes observations ont été faites à la température de 15 degrés centigrades.

Tableau des nombres obtenus en mesurant les différentes hauteurs que prennent les ménisques du mercure contenu dans des tubes en verre de 1 à 60 millimètres de diamètre.

DIAMÈTRE intérieur des tubes en milli-mètres.	FLÈCHE de la portion du ménisque au-dessus du plan d'affleure-ment.	FLÈCHE de la portion du mé-nisque au-des-sous du plan d'af-fleurem.	HAUTEUR du ménisque complet.	DIAMÈTRE intérieur des tubes en milli-mètres.	FLÈCHE de la portion du ménisque au-dessus du plan d'affleure-ment.	FLÈCHE de la portion du mé-nisque au-des-sous du plan d'af-fleurem.	HAUTEUR du ménisque complet.
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1	0,178	0,143	0,321	31	0,343	1,335	1,678
2	0,310	0,261	0,571	32	0,330	1,349	1,679
3	0,410	0,369	0,779	33	0,320	1,356	1,676
4	0,486	0,467	0,953	34	0,308	1,367	1,675
5	0,544	0,558	1,102	35	0,297	1,375	1,676
6	0,584	0,643	1,218	36	0,287	1,384	1,671
7	0,610	0,710	1,320	37	0,276	1,385	1,661
8	0,630	0,782	1,412	38	0,265	1,400	1,665
9	0,639	0,844	1,483	39	0,256	1,407	1,663
10	0,643	0,900	1,543	40	0,248	1,415	1,663
11	0,643	0,946	1,589	41	0,240	1,422	1,662
12	0,637	0,988	1,625	42	0,230	1,430	1,660
13	0,627	1,024	1,651	43	0,221	1,436	1,657
14	0,610	1,056	1,666	44	0,215	1,444	1,659
15	0,591	1,086	1,677	45	0,208	1,450	1,658
16	0,570	1,110	1,680	46	0,202	1,457	1,659
17	0,550	1,134	1,684	47	0,197	1,462	1,659
18	0,530	1,157	1,687	48	0,193	1,469	1,662
19	0,511	1,177	1,688	49	0,190	1,476	1,666
20	0,495	1,190	1,685	50	0,187	1,480	1,667
21	0,469	1,207	1,676	51	0,184	1,488	1,672
22	0,455	1,224	1,679	52	0,180	1,495	1,675
23	0,450	1,237	1,687	53	0,180	1,500	1,680
24	0,436	1,252	1,688	54	0,180	1,505	1,685
25	0,421	1,264	1,685	55	0,180	1,511	1,691
26	0,408	1,278	1,686	56	0,180	1,519	1,699
27	0,394	1,290	1,684	57	0,179	1,523	1,702
28	0,380	1,302	1,682	58	0,179	1,528	1,707
29	0,366	1,314	1,680	59	0,179	1,534	1,713
30	0,355	1,325	1,670	60	0,178	1,540	1,718

Des dangers qui peuvent résulter, dans les constructions, de l'action des dissolutions salines, notamment de l'urine, sur le fer;

Par M. J. PERSOZ.

A la fin de juillet 1847, M. Morin, architecte du département du Bas-Rhin, m'invita à aller étudier avec lui un fait curieux qu'on venait d'observer dans la tour de l'église Saint-Georges, à Schélestadt (Bas-Rhin). Cette tour, de 50 mètres d'élévation, située au-dessus de la porte d'entrée de l'église, a été achevée vers le commencement du XVIe siècle ; de forme orthogone, elle est terminée par une coupole à pans extradossés en pierre de taille, avec galerie en pierre à l'extérieur. Dans le but de prévenir la poussée de cette coupole, le constructeur avait fait placer, au droit de la galerie, entre deux assises en pierre, et à 15 centimètres environ du parement intérieur, un polygone en fer carré de 4 à 5 centimètres de côté. Or, cette ceinture, loin de consolider l'édifice, avait fait éclater intérieurement l'assise en pierre dans laquelle elle se trouvait encastrée, par suite d'une altération qui avait presque doublé le volume du fer, notamment dans sa partie supérieure, et rendu urgentes d'assez importantes réparations.

Quelle pouvait être la cause de cette altération? se demandait-on.

Nous fîmes l'analyse d'une portion du métal altéré qui avait l'aspect physique de certains minerais de fer, et nous trouvâmes que c'était de l'oxyde ferrique sensiblement pur, contenant seulement de faibles proportions de phosphate ferrique et quelques traces d'ammoniaque. Pouvait-on attribuer cette altération à une nature spéciale du corps employé? Non, puisque la ceinture dont il s'agit était intacte aux autres endroits. Tenait-elle, comme le pensaient quelques personnes, à l'emploi d'un ciment particulier

qu'on aurait fait intervenir pour sceller le fer? Cette supposition n'était pas plus admissible, puisque, d'une part, on ne rencontrait pas de ciment, ce que nous avons pu constater en faisant l'analyse des matières environnantes, et que, d'une autre part, la présence d'un ciment quelconque est incompatible avec l'oxyde ferrique dans l'état où nous l'avons trouvé.

Dans nos recherches, nous avons appris que des gardiens avaient habité cette tour, et que non loin du lieu où l'on constatait les plus grandes altérations du fer, il y avait eu longtemps un pissoir. Me rappelant les expériences de Schéele sur l'action que les dissolutions salines (sulfates, nitrates et chlorures) exercent sur des lames de fer (*Mémoires de Schéele,* tome II, pages 14 et 15), je n'hésitai pas à voir dans cette circonstance l'unique cause du fait qui fixait notre attention. Cette opinion qui, alors, pouvait être contestée, est la seule soutenable aujourd'hui, s'il en faut juger par un phénomène analogue qui s'accomplit depuis huit ans sous nos yeux.

En 1840, M. le maire de Strasbourg voulant protéger deux angles des murs de notre Académie, où les militaires casernés dans le voisinage ont l'habitude d'épancher de l'eau, y fit poser deux grilles en fer, qui, placées sur le premier plan, reçurent les premières sécrétions urinaires, et ne tardèrent pas à en ressentir les effets.

Une barre de cette grille, détachée sur notre demande, est arrivée, en huit ans, à un état d'oxydation qui en a doublé le volume, puisque la dimension en est de 12 millimètres de côté aux extrémités, qui ne présentent aucun signe d'altération, et de 25 millimètres au milieu.

Il résulte de ces faits que, dans toute construction ayant pour base le fer forgé, il faut soigneusement éviter l'accès des dissolutions salines, et notamment de l'urine.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — OCTOBRE 1848.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	752,52	+15,5		752,00	+19,8		751,08	+18,6		751,36	+12,4		+19,8	+ 8,9	Beau..........	S. O.
2	751,80	+11,3		751,68	+15,8		750,72	+17,4		750,64	+12,8		+17,9	+ 9,2	Couvert.............	S. S. O.
3	752,02	+13,2		753,00	+15,3		753,32	+17,4		756,10	+11,2		+17,8	+11,5	Couvert.............	O.
4	758,85	+13,5		759,66	+15,2		760,40	+16,7		761,93	+15,9		+17,2	+ 8,7	Pluie fine	S.
5	764,58	+16,6		764,30	+19,2		763,60	+19,7		763,55	+15,0		+20,6	+12,2	Beau............... ..	S. S. E.
6	763,23	+15,2		762,39	+20,0		761,65	+21,8		761,90	+14,5		+22,0	+ 9,6	Beau.................	S.
7	761,20	+14,0		760,50	+18,8		759,34	+21,4		759,56	+13,7		+21,6	+ 9,2	Brouillard léger......	E. S. E.
8	759.65	+15,0		759,56	+19,4		759,22	+21,4		761,65	+15,1		+21,6	+ 9,5	Beau	O.
9	761,36	+14,6		760,60	+18,0		757,91	+18,3		755,52	+14,7		+18,9	+11,9	Éclaircies............	S. O.
10	754,63	+13,9		753,19	+15,2		751,90	+14,7		752,48	+12,5		+15,4	+10,7	Couvert.............	O.
11	754,95	+12,2		754,94	+14,7		754,60	+15.0		755.19	+ 9,2		+15,8	+ 8,6	Nuageux.............	N. O.
12	755,65	+11,1		755,40	+13,1		754,88	+13,5		755,43	+ 9,9		+13,5	+ 6,3	Couvert.............	O. N. O.
13	755,06	+10,9		755,77	+12,2		754,89	+12,9		755,81	+ 9,2		+13,2	+ 8,9	Couvert.............	N. E.
14	756,36	+ 7,5		755,61	+10,9		754,93	+11,9		754,94	+ 9,2		+12,0	+ 4,8	Couvert......	N. N. E.
15	753,70	+ 9,5		753,12	+11,3		751,83	+10,8		750,45	+ 6,7		+11,5	+ 8,4	Couvert.............	E.
16	748,41	+ 4,0		748,54	+ 8,3		748,30	+10,8		749,88	+ 6,4		+11,4	+ 3,7	Couvert.............	N. O.
17	751,40	+10,4		751,47	+12,6		750,71	+13,1		749,20	+10,0		+13,6	+ 5,9	Nuageux.............	O.
18	742,53	+ 7,0		740,86	+ 7,4		739,92	+ 8,5		741,15	+ 7,5		+ 8,5	+ 6,7	Pluie................	N.
19	743,70	+ 5,8		744,86	+ 6,7		745,61	+ 7,6		747.31	+ 7,1		+ 7,7	+ 5,5	Couvert.............	N.
20	749,55	+ 6,5		751,00	+ 5,8		751,78	+ 9,0		753,79	+ 5,8		+ 9,4	+ 5,8	Pluie......	S.
21	756,33	+ 9,3		756,85	+10,1		756,61	+ 9.9		758,14	+ 5,3		+10,8	+ 2,9	Couvert.............	S.
22	757,25	+ 4,2		756,01	+11,4		754,12	+12,6		753,83	+10,9		+12,8	+ 1,1	Très-nuageux........	S. S. E.
23	754,72	+13,0		754,06	+16,4		752,61	+15,7		750,77	+10,5		+17,0	+10,6	Beau	S. fort
24	750,54	+10,7		750,23	+16,4		749,84	+16,8		747.93	+14,7		+17,8	+ 8,7	Couvert.............	S.
25	748,60	+16,2		749,73	+16,9		750,23	+16,9		753,30	+10.2		+17,5	+12,9	Couvert.............	S. O fort.
26	757,73	+ 9,2		757,79	+10,4		756,33	+12,2		754,66	+10,8		+13,5	+ 8,4	Brouillard...........	S. S. E.
27	747,26	+13,0		746,46	+17,2		747,53	+15.6		751,15	+11,5		+17,4	+ 9,4	Couvert............	S.
28	751,87	+11,0		752,17	+14,4		752,20	+14,8		752,88	+ 9,4		+15,6	+ 9,8	Nuageux.............	S. fort.
29	749,30	+11,6		748,94	+14,0		747,77	+14,7		748,77	+11,3		+15,7	+ 9,4	Couvert.	S.
30	748,31	+11,2		748,08	+12,3		747,79	+11,4		746,42	+ 8,6		+12,4	+10,4	Pluie...	S. E.
31	747,40	+ 7,2		747,74	+ 9.1		747,81	+ 9,1		749.06	+ 8,8		+ 9,1	+ 6,8	Couvert.............	S.
1	757.98	+14,3		757,69	+17,7		756,91	+18,7		757,47	+13.8		+19,3	+10,1	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	751,13	+ 8,5		751,16	+10,3		750,75	+11,3		751,32	+ 8,1		+11,7	+ 6,5	... Moy. du 11 au 20	Cour. 5,306
3	751,76	+10,6		751,64	+13,5		751,17	+13,6		751,54	+10,2		+14,5	+ 8,2	... Moy. du 21 au 31	Terr. 4,594
	753,56	+11,1		753,43	+13,8		752,88	+14,5		753,38	+10,7		+15,1	+ 8,3	... Moyenne du mois......	+ 11°,7

TABLE DES MATIÈRES,

Tome XXIV. (3me Série.)

PLANCHES.

FIN DE LA TABLE DU TOME VINGT-QUATRIÈME.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.

… sur les relatives le sens de la polarisation rotatoire.

Fig. 1.

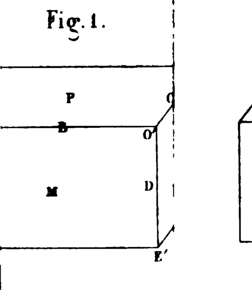


Fig. 8.

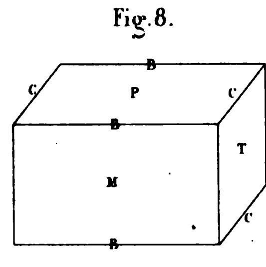


Fig. 2.

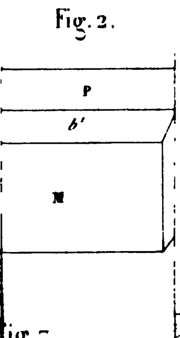
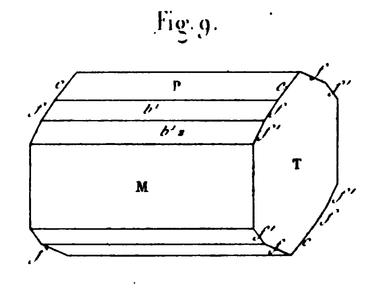
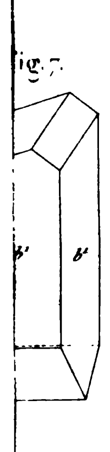


Fig. 9.



…ig. 7.



… modification du Phosphore, par M. Schroetter.

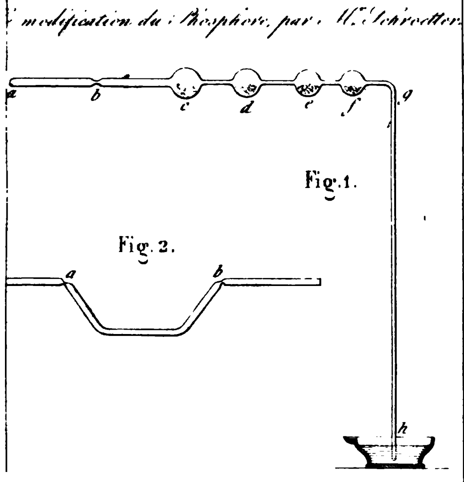


Fig. 1.

Fig. 2.

E. Wormser sc.